ÉLÉMENTS

DE CHIMIE,

PAR M. ORFILA,

Professeur et ancien Doyen de la Faculté de Médecine de Paris;
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique,
haut Titulaire de l'Université;
Docteur en Médecine de la Faculté de Madrid;
Commandeur de l'Ordre de la Légion d'Honneur,
des Ordres de Charles III d'Espagne et de Sainte-Anne de Russie,
Officier des Ordres de Léopold de Belgique et du Cruzeiro du Brésil;
Membre de l'Académie nationale de Médecine;
Membre correspondant de l'Institut,
de la Société médicale d'Émulation, de la Société de Chimie médicale,
des Universités de Dublin, de Philadelphie et de Hanau,
des Académies des Sciences et de Médecine de Madrid, de Séville, de Cadix,
de Barcelone, de Santiago, de Murcie, des îles Baléares, de Carpentras,
de Berlin, de Belgique, de Livourne, etc.;
Président de l'Association des Médecins de Paris. etc.

Huitième Édition, (1)

REVUE, mal CORRIGÉE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE d'inutilités

---

TOME PREMIER.



PARIS.

LABÉ, ÉDITEUR, LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
place de l'École-de-Médecine, 23 (ancien n° 4).

1851

(1) on demande une nouvelle édition, S.V.P.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

PREMIÈRE PARTIE.

CHIMIE INORGANIQUE.

Notions préliminaires. Pag. 1
Noms des corps élémentaires. 2
De la cohésion. 3
De la cristallisation. 4
De l'affinité. 6
Lois qui président à la composition des corps. 11
§ Ier. Loi des proportions multiples. ib.
§ II. Loi des équivalents ou des nombres proportionnels, appelés vulgairement proportions. 13
Avantages qui résultent de la connaissance des équivalents dans l'étude de la chimie. 15
Détermination du poids des équivalents des corps simples. 16
Détermination du poids des équivalents des corps composés. 17
Tableau des équivalents et des initiales des corps simples. 18
Des notations chimiques. 19
De la nomenclature chimique. 20
Dénominations des composés inorganiques. ib.
Dénominations des composés organiques. 25

CHAPITRE PREMIER.

Des fluides impondérés.

Du calorique. Pag. 26
De la lumière. 27
Du fluide électrique. 28

CHAPITRE II.

Des corps simples pondérables.

ARTICLE PREMIER.

DES CORPS SIMPLES NON MÉTALLIQUES.

De l'oxygène. Pag. 37
Du soufre. 40
Du sélénium. 43
Du tellure. 44
Du bore. 45
Du silicium. 46
Du carbone. ib.
Du charbon. 48
De l'hydrogène. 54
Du fluor. 60
Du chlore. 61
Du chlore gazeux. ib.
Du brome. 68
De l'iode. 70
Du phosphore. 76
De l'azote. 83
Du gaz azote. ib.
Des azotures de carbone. 89
Du cyanogène. ib.
De l'arsenic. 91
De l'air atmosphérique. 94
De la combustion. 108
De la flamme. 114
Des composés d'oxygène et d'un des corps simples précédemment étudiés. 118
Action des acides sur l'économie animale. 119
De l'eau. 120

Du bioxyde d'hydrogène. Pag. 129
Des composés de soufre et d'oxygène. 132
De l'acide hyposulfureux. *ib.*
De l'acide dithionique. *ib.*
De l'acide hyposulfurique monosulfuré. 133
De l'acide hyposulfurique bisulfuré. 134
De l'acide pentathionique. 135
De l'acide sulfureux. *ib.*
De l'acide sulfurique. 140
Des composés de sélénium et d'oxygène. 151
De l'oyde de sélénium. *ib.*
De l'acide sélénieux. *ib.*
De l'acide sélénique. *ib.*
De l'acide borique. 152
De l'acide silicique. 155
Des composés de carbone et d'oxygène. 156
Du gaz oxyde de carbone. 157
De l'acide carbonique. 160
Du gaz acide carbonique. *ib.*
De l'acide carbonique anhydre. 163
De la vapeur du charbon. 165
De l'acide oxalique. 166
De l'acide mésoxalique. 169
De l'acide rhodizonique. *ib.*
De l'acide croconique. 170
De l'acide mellitique. *ib.*
Des composés de chlore et d'oxygène. 171
De l'acide hypochloreux. *ib.*
De l'acide chloreux. 172
De l'acide hypochlorique. 174
De l'acide chlorique. 175
De l'acide perchlorique. 176
De l'acide chlorochlorique. 177
De l'acide chloroperchlorique. *ib.*
De l'acide bromique. 178
Des composés d'iode et d'oxygène. 179
De l'acide hipoiodique. *ib.*
De l'acide iodique. *ib.*
De l'acide periodique (heptaiodiq.). 180
Des composés de phosphore et d'oxygène. 181
De l'oxyde de phosphore. *ib.*
De l'acide hypophosphoreux. Pag. 182
De l'acide phosphoreux. 183
De l'acide hypophosphorique. 184
De l'acide phosphorique. 185
De l'acide pyrophosphorique. 188
De l'acide métaphosphorique. 189
Résumé sur les trois acides PhO^5. *ib.*
Des composés d'azote et d'oxygène. 190
Du protoxyde d'azote. *ib.*
Du gaz bioxyde d'azote. 192
De l'acide azoteux. 194
De l'acide hypoazotique. 195
De l'acide azotique. 198
De l'acide azotique anhydre. 206
Des composés d'oxgyène et d'arsenic. 208
De l'oxyde d'arsenic. *ib.*
De l'acide arsénieux. *ib.*
De l'acide arsénique. 214
Des acides composés d'oxygène et de cyanogène. 216
De l'acide cyanique hydraté. *ib.*
De l'acide fulminique. 218
De l'acide cyanurique. *ib.*
De l'acide cyanurique insoluble (cyamélide). 219
De l'acide cyanilique. *ib.*
Des acides sulfazotés. 220
Des composés de fluor et d'un corps simple non métallique. 221
De l'acide fluorhydrique. *ib.*
De l'acide fluoborique. 223
De l'acide fluosilicique. 224
De l'acide hydrofluosilicique. 225
Des composés d'hydrogène et d'un corps simple non métallique ou de cyanogène. 226
De l'acide chlorhydrique. *ib.*
De l'acide bromhydrique. 232
De l'acide iodhydrique. 233
De l'acide sulfhydrique. 235
De l'acide sélenhydrique. 239
De l'acide tellurhydrique. *ib.*
De l'acide cyanhydrique. + 240
Des composés d'hydrogène et d'un corps simple qui ne sont pas acides. 245

Du bisulfure d'hydrogène. Pag. 245
Des carbures d'hydrogène. 246
Du protocarbure d'hydrogène ou gaz des marais. 247
Du bicarbure d'hydrogène gazeux (gaz oléfiant ou des Hollandais). 248
Du gaz double bicarbure d'hydrogène. 253
Éclairage au gaz. *ib.*
Des composés de phosphore et d'hydrogène. 256
Du phosphure solide (hydrure de phosphore). *ib.*
De phosphure liquide. 257
Du phosphure gazeux (gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable). *ib.*
Du phosphure d'hydrogène gazeux (hydrogène perphosphoré spontanément inflammable). 258
De l'hydrogène azoté. 259
Des composés d'arsenic et d'hydrogène. 268

ARTICLE II.

DES SUBSTANCES SIMPLES MÉTALLIQUES, OU DES MÉTAUX.

Des oxydes. 276
Des acides. 281
Des phosphures. *ib.*
Des sulfures. — Des monosulfures. 282
Des polysulfures. 285
Des sulfhydrates de monosulfures, ou des bisulfhydrates. 286
Des sulfosels. 287
Des séléniures. *ib.*
Des iodures. 288
Des iodures iodurés. 289
Des bromures. *ib.*
Des chlorures. 290
Des fluorures. 291
Des cyanures. 293
Des cyanures doubles. *ib.*
Des sels. 294
Propriétés générales des sels. Pag. 299
Caractères du genre hyposulfite. 319
Caractères des genres de la série thionique. 320
Caractères du genre sulfite. 321
Caractères du genre sulfate. 322
Caractères du genre sélénite. 323
Caractères du genre séléniate. 324
Caractères du genre borate. *ib.*
Caractères du genre silicate. 325
Caractères communs aux carbonates, aux sesquicarbonates, et aux bicarbonates. 326
Caractères du genre carbonate. *ib.*
Caractères des bicarbonates. 327
Caractères des oxalates. 328
Caractères du genre hypochlorite. 329
Des chlorures d'oxydes (chlorures décolorants). *ib.*
Caractères du genre chlorite. 330
Caractères du genre chlorate. 331
Caractères du genre perchlorate. 332
Caractères du genre bromate. 333
Caractères du genre iodate. *ib.*
Caractères du genre hypophosphite. 334
Caractères du genre phosphite. 335
Caractères du genre phosphate. *ib.*
Caractères du genre pyrophosphate. 337
Caractères du genre azotite. *ib.*
Caractères du genre azotate. 338
Caractères du genre arsénite. 339
Caractères du genre arséniate. *ib.*
Des métaux de la première classe. 340
Des sels formés par les métaux de la première classe. 341
Du potassium. 342
Des oxydes de potassium. 352
Des sels de potasse. 358
De la poudre. 369
Du sodium. 373
Des oxydes de sodium. 378
Des sels de soude. 379
Des eaux minérales sulfureuses. 392
Du calcium. 399
Du protoxyde de calcium. 401

Du bioxyde de calcium. Pag. 405
Des sels formés par le protoxyde de calcium. 406
Du baryum. 415
Des oxydes de baryum. 416
Des sels de baryte. 418
Du strontium. 420
Du protoxyde de strontium (strontiane). 421
Du bioxyde de strontium. 422
Des sels formés par le protoxyde de strontium. *ib.*
Du lithium. 424
De l'oxyde de lithium. *ib.*
Des sels de lithine. 425
Des sels ammoniacaux. *ib.*
Des amides. 434
Des métaux de la deuxième classe. *ib.*
Du magnésium. *ib.*
De l'oxyde de magnésium. 435
Des sels de magnésie. 437
De l'aluminium. 441
De l'oxyde d'aluminium (alumine). 442
Des sels d'alumine. 443
Des aluns. 444
Du verre et du cristal. 449
Composition des verres. *ib.*
Fabrication du verre. 450
De la poterie. 451
Grès. — Faïences — Alcarazas. — Creusets. — Tuiles. — Carreaux. — Briques. 452
Des porcelaines. 454
De l'yttrium. — Du terbium et de l'erbium. 455
De l'oxyde d'yttrium (yttria). 456
Des sels contenant de l'oxyde d'yttrium (yttria), et des oxydes de terbium et d'erbium. *ib.*
Du glucynium. 457
De l'oxyde de glucynium. *ib.*
Des sels de glucyne. *ib.*
Du thorinium. *ib.*
De l'oxyde de thorinium (thorine). 458
Des sels de thorine. *ib.*
Du zirconium. *ib.*
De l'oxyde de zirconium (zircone). *ib.*
Des sels de zircone. Pag. 459
Du cérium. *ib.*
Des sels formés par un mélange de protoxyde de cérium, de lantane et de didyme. 460
Des sels formés par un mélange de sesquioxyde de cérium, de lantane et de didyme. *ib.*
Protoxyde de cérium. *ib.*
Oxyde de lantane. *ib.*
Oxyde de didyme. 461
Du manganèse. *ib.*
Des oxydes de manganèse. 463
Des sels formés par le protoxyde de manganèse. 467
Des sels formés par le sesquioxyde de manganèse. 468
Du zinc. 470
Du protoxyde de zinc. 475
Du peroxyde de zinc. 476
Des sels de protoxyde de zinc. *ib.*
Du titane. 478
Des oxydes de titane. *ib.*
Des sels de protoxyde de titane. 480
Des sels composés d'acide titanique et d'un autre acide. *ib.*
Des titanates. *ib.*
De l'urane. *ib.*
Des sels de protoxyde d'urane. 481
Des sels formés par le sesquioxyde d'urane. 482
Des métaux de la troisième classe. *ib.*
Du fer. *ib.*
Des oxydes de fer. 492
Des sels de fer. 495
Des sels formés par le protoxyde de fer. *ib*
Des sels formés par le sesquioxyde de fer. 499
Des cyanures de fer. 502
Du cyanure jaune de potassium et de fer. 505
Du cyanure rouge de potassium et de fer. 508
Du cadmium. *ib.*
Des sels de cadmium. 510
Du cobalt. 511

Des oxydes de cobalt. Pag. 512
Des sels formés par le protoxyde de cobalt. *ib.*
Du nickel. 514
Des oxydes de nickel. 515
Des sels formés par le protoxyde de nickel. *ib.*
Du chrome. 516
Des oxydes de chrome. 517
Des sels de protoxyde de chrome. 519
Des sels de sesquioxyde de chrome. *ib.*
De l'acide chromique. *ib.*
Des chromates. 520
Du vanadium. 522
Des oxydes de vanadium. 523
Des sels composés de bioxyde de vanadium et d'un acide. *ib.*
Des métaux de la quatrième classe. 524
De l'étain. *ib.*
Des oxydes d'étain. 531
Des sels formés par le protoxyde d'étain. 532
Des sels de bioxyde d'étain. 533
Du molybdène. 534
Des oxydes de molybdène. *ib.*
Des sels de protoxyde de molybdène. 535
Des sels de bioxyde de molybdène. *ib.*
Du tungstène. *ib.*
Des oxydes de tungstène. 536
Des tungstates. 537
De l'antimoine. *ib.*
Des oxydes d'antimoine. 545
Des sels formés par le protoxyde d'antimoine. 547
Des antimoniates et des méta-antimoniates. 548
Du protosulfure d'antimoine. 549
Du tantale (colombium). 559
Des oxydes de tantale. *ib.*
Des sels de protoxyde de tantale. *ib.*
Du niobium et du pélopium. 560
De l'ilménium. *ib.*
Du bismuth. *ib.*
Des oxydes de bismuth. 563
Des sels de bismuth. 564
Du plomb. Pag. 565
Des oxydes de plomb. 569
Des sels de plomb. 572
Du cuivre. 576
Composition des laitons. 580
Des oxydes de cuivre. 584
Des sels formés par le protoxyde de cuivre. 585
Des sels formés par le bioxyde de cuivre. 586
Des métaux de la cinquième classe. 590
De l'osmium. *ib.*
Des oxydes d'osmium. 591
Des sels de bioxyde d'osmium. 592
Du rhodium. *ib.*
Des oxydes de rhodium. 593
Des sels de sesquioxyde de rhodium. *ib.*
De l'iridium. 594
Des oxydes d'iridium. *ib.*
Des sels d'iridium. 595
Du ruthénium. *ib.*
Des oxydes de ruthénium. 596
Des sels de sesquioxyde de ruthénium. *ib.*
Des métaux de la sixième classe. 597
Du mercure (vif-argent). *ib.*
Du protochlorure de mercure (calomélas). 600
Du bichlorure de mercure (sublimé corrosif). 604
Des oxydes de mercure. 613
Des sels formés par le protoxyde de mercure. 615
Des sels formés par le bioxyde de mercure. 617
De l'argent. 620
Des oxydes d'argent. 629
Des sels de protoxyde d'argent. 630
Des métaux de la septième classe. 634
De l'or. *ib.*
Des oxydes d'or. 638
Des sels d'or. 640
Daguerréotype. 643
Du platine. 644

Des oxydes de platine. Pag. 652
Des sels de platine. 653
De la galvanoplastie. 654
De l'argenture et de la dorure galvaniques. 657
De l'argenture. 659
Argenture par immersion ou au trempé. *ib.*
Argenture par la pile. *ib.*
Argenture par le procédé d'Elkington. 660
Argenture au sulfite double neutre de soude et d'argent (Roseleur et Lanaux). 661
De la dorure. *ib.*
Dorure au mercure. *ib.*
Dorure à la pile. 662
Dorure à la pile par le procédé d'Elkington. *ib.*
Dorure à la pile par le procédé de MM. Roseleur et Lanaux. 663
Dorure au trempé par le procédé d'Elkington. Pag. 664
Dorure au trempé par le procédé de MM. Roseleur et Lanaux. 665
Du platinage, du cuivrage et du ferrage. 667
Du palladium. *ib.*
Des oxydes de palladium. 668
Des sels de protoxyde de palladium. 669
Tableau des précipités formés par les alcalis, l'acide sulfhydrique, les sulfures, le cyanure jaune de potassium et de fer, et l'infusion de noix de galle dans les dissolutions salines. 670
Tableau des principaux sels qui se décomposent mutuellement, et qui par conséquent ne peuvent point exister ensemble dans une liqueur. 672

ERRATA.

Page 26,	lig. 22,	*au lieu de*	3 Mn *lisez* Mn^3.
— 39	— 28	—	3 Mn *lisez* Mn^3.
— *ib.*	— 30	—	3 MnO^4 *lisez* Mn^3O^4.
— 64	— 22	—	$BoCl^3,HO=Bo^3,3HCl$ *lisez* $BoCl^3,3HO=BoO^3,3HCl$.
78 — 65	— 5	—	C^2Cl^4 *lisez* C^4Cl^2. au lieu $Ph^2 12S$ lisez Ph^2S^2
— 95	— 12	—	1,000,000 de grammes *lisez* 1,000,000 grammes.
— 99	— 37	—	conteint *lisez* contient.
— 104	— 8	—	planche 1re *lisez* planche 3.
— *ib.*	— 13	—	planche 1re *lisez* planche 3.
— 115	— 28	—	d'un *lisez* d'une.
— 116	— 33	—	gaze hydrogène *lisez* gaz hydrogène.
— 129	— 18	—	242,5 *lisez* 212,5.
— 132	— 28	—	300 *lisez* 450.
— 137	— 1re	—	DE L'ACIDE SULFURIQUE *lisez* DE L'ACIDE SULFUREUX.
— 138	— 38	—	carburé *lisez* carbure.
— 141	— 14	—	2 HO *lisez* HO.
— 142	— 31	—	naîe *lisez* naître.
— 153	— 5	—	*bi* lisez *tri*.
— 166	— 37	—	C^2O *lisez* C^2O^3.
— 176	— 25	—	ne s'enflamme *lisez* ne l'enflamme.
— 177	— 27	—	2 ClC^5 *lisez* 2ClO^5.
— 195	— 11	—	Person *lisez* Persoz.
— 216	— 28	—	O,HO *lisez* O, 4 HO.
— 248	— 21	—	2 BaO *lisez* BaO.
— 262	— 30	—	23 *lisez* 25.
— 266	— 29	—	H^3Az *lisez* H^4Az.
— *ib.*	— 36	—	deux volumes *lisez* un volume.
— 291	— 11	—	à de l'azotate d'argent *lisez* à un azotate de l'oxyde métallique.
— 300	— 16	—	2084 *lisez* 208,4.
— 305	— 21	—	chaux *lisez* chou.
— 321	— 13	—	hyposulfites *lisez* hyposulfates.
— 335	— 6	—	ACRCATÈRES *lisez* CARACTÈRES.
— 378	— 34	—	hydrate de sodium *lisez* hydrate de protoxyde.
— 379	— 29	—	HO *lisez* 2 HO.
— 400	— 16	—	169° *lisez* 179°,5.
— 407	— 5	—	1,783 à + 10°. Il *lisez* 1,783 ; à + 10°, il
— 464	— 15	—	3 MnO^4 *lisez* Mn^3O^4.
— 466	— 7	—	celui-ci *lisez* il.
— 504	— 3	—	Cl^2 *lisez* Cl^3.
— 508	— 10	—	2 FeCy, 2 KCy *lisez* (2 FeCy, 2 KCy).
— 514	— 24	—	Ni Cl *lisez* NiI.
— 575	— 31	—	de celui *lisez* avec celui.
— 589	— 21	—	2 CuO^2 *lisez* 2 CuO.
— 605	— 14	—	HgH^2Az *lisez* H^2Az.

ÉLÉMENTS

DE CHIMIE.

PREMIÈRE PARTIE.

CHIMIE INORGANIQUE.

NOTIONS PRÉLIMINAIRES.

On donne le nom de *corps* à toute étendue limitée et impénétrable qui frappe un ou plusieurs de nos sens. Les corps se présentent sous trois états : ils sont *solides, liquides,* et *gazeux* ou *aériformes* (1); ils sont *élémentaires* ou *composés*. Les premiers, appelés encore *principes* ou *éléments*, ne renferment qu'une sorte de matière : ainsi, quels que soient les procédés que l'on emploie, on ne retire que des parties de plomb ou d'or d'un morceau de l'un ou de l'autre de ces métaux, que l'on regarde comme des éléments. Les corps *composés*, au contraire, renferment au moins deux sortes de matière : supposons que l'on ait fondu ensemble du plomb et de l'or, la masse que l'on a obtenue contient ces deux métaux.

Les anciens ne reconnaissaient que quatre corps élémentaires : l'*eau*, l'*air*, la *terre*, et le *feu*; aujourd'hui on en admet *soixante-deux*, parmi lesquels on ne voit plus figurer ni l'eau, ni l'air, ni la terre, que l'on a démontré être des corps composés. En supposant d'après cela que ces divers éléments puissent s'unir deux à deux, trois à trois, quatre à qua-

---

(1) Toutefois, d'après M. Boutigny, les corps pourraient affecter un quatrième état, qu'il appelle l'état *sphéroïdal* ou *globulaire*. Cet état se manifesterait particulièrement lorsqu'un corps liquide serait projeté sur un corps solide porté à une température fort élevée : ainsi tout le monde sait qu'en versant un peu d'eau dans un vase chauffé au rouge blanc, cette eau se rassemble sous forme de gouttelettes arrondies, et ne se volatilise pas; elle est alors à l'état sphéroïdal.

tre, on concevra sans peine la possibilité de donner naissance à tous les corps composés que l'on trouve dans la nature.

Le nombre des corps élémentaires pourra être augmenté ou diminué d'après les progrès ultérieurs de la science : ainsi peut-être verra-t-on par la suite qu'un ou plusieurs des corps regardés actuellement comme élémentaires sont au contraire des corps composés; il est probable aussi que, par de nouvelles recherches, on parviendra à découvrir des corps nouveaux qui, ne pouvant pas être décomposés, devront être rangés parmi les éléments. D'où il suit qu'en fixant le nombre de ces derniers à soixante-deux, je ne prétends pas dire qu'il soit exact, mais seulement qu'il est tel, dans l'état actuel de la science.

Noms des corps élémentaires.

1. Oxygène.	22. Magnésium.	43. Étain.
2. Soufre.	23. Aluminium.	44. Molybdène.
3. Sélénium.	24. Yttrium.	45. Tungstène ou Wolfram.
4. Tellure.	25. Terbium.	46. Antimoine.
5. Bore.	26. Erbium.	47. Tantale ou Colombium.
6. Silicium.	27. Glucynium.	48. Pélopium.
7. Carbone.	28. Thorinium.	49. Niobium.
8. Hydrogène.	29. Zirconium.	50. Ilménium.
9. Fluor.	30. Cérium.	51. Bismuth.
10. Chlore.	31. Lantane.	52. Plomb.
11. Brome.	32. Didyme.	53. Cuivre.
12. Iode.	33. Manganèse.	54. Osmium.
13. Phosphore.	34. Zinc.	55. Rhodium.
14. Azote.	35. Titane.	56. Iridium.
15. Arsenic.	36. Urane.	57. Ruthénium.
16. Potassium.	37. Fer.	58. Mercure.
17. Sodium.	38. Cadmium.	59. Argent.
18. Calcium.	39. Cobalt.	60. Or.
19. Baryum.	40. Nickel.	61. Platine.
20. Strontium.	41. Chrome.	62. Palladium.
21. Lithium.	42. Vanadium.	

Un corps *élémentaire* doit être considéré comme étant formé d'une multitude de très-petites parties *semblables* ou *homogènes* et invisibles, que l'on désigne sous les noms de *molécules intégrantes,* de *particules* ou d'*atomes intégrants*. Il en est de même d'un corps *composé :* ainsi, par exemple, le composé d'or et de plomb dont j'ai parlé résulte de l'assemblage d'un très-grand nombre de *molécules intégrantes ;* mais chacune de ces molécules en renferme deux autres de *différente nature*, l'une d'or, l'autre de plomb, que l'on désigne sous le nom de molécules *cons-*

tituantes. Ces molécules, en se combinant, ne se pénètrent pas, elles ne sont que juxtaposées, et n'éprouvent, par la combinaison, aucune altération réelle; en sorte que, si le composé d'or et de plomb, par exemple, vient à être détruit, les molécules *constituantes* se trouvent isolées, jouissant de toutes leurs propriétés, et probablement de leur forme et de leur dimension. On peut, d'après ce qui précède, définir la *molécule*, la particule excessivement petite d'un corps qui ne subit plus d'altération dans les réactions chimiques. Tous les corps *composés* sont dans le même cas que le composé d'or et de plomb; le nombre des molécules constituantes sera égal au nombre des éléments que contiendra le corps composé.

Mais pour concevoir comment ces molécules peuvent rester unies, attachées les unes aux autres avec assez de force pour pouvoir donner aux corps qu'elles forment toute leur dureté, leur stabilité, il faut admettre l'existence d'une force universelle qui étend son empire sur chaque particule de matière de l'univers, et à laquelle Newton a rattaché le système du monde entier, de même que les chimistes ne peuvent unir deux éléments sans avoir recours à son influence.

Cette force, qui est l'*attraction*, agit sur les molécules des corps à des distances infiniment grandes ou infiniment petites. Dans ce dernier cas, on lui donne le nom de *cohésion* lorsqu'elle réunit des molécules intégrantes ou homogènes, et celui d'*affinité* quand elle s'exerce entre les molécules constituantes ou hétérogènes. Il est donc évident que lorsque deux corps différents s'uniront pour en former un troisième, ce sera en vertu de l'*affinité*; on dit alors : *les deux corps se sont combinés, ils ont réagi*, ou bien *ils ont exercé l'un sur l'autre une action, en vertu de leur affinité réciproque*, etc.

DE LA COHÉSION.

La force de cohésion ne doit donc pas être la même dans les différents corps; elle est plus grande dans les solides que dans les liquides, et nulle dans ceux qui sont aériformes. On peut, en quelque sorte, la mesurer par l'effort qu'il faut faire pour désunir les molécules intégrantes des corps. Il faut admettre dès lors que, si ces molécules sont attirées les unes près des autres avec une grande force, le corps aura beaucoup de solidité; tandis que si, au contraire, cette force est tellement atténuée que les molécules soient très-éloignées les unes des autres, elles pourront se placer dans telle situation que l'on voudra leur faire occuper : c'est alors que le corps devient liquide, et qu'il prend la forme de

tous les vases dans lesquels on l'enferme. Enfin, si cette force est entièrement détruite et qu'il existe entre les molécules une sorte de répulsion, le corps prend l'état gazeux.

D'après cela, deux corps simples ou composés auront en général d'autant plus de tendance à s'unir, que la force de cohésion de chacun d'eux sera moins grande; car plus leur cohésion sera faible, plus l'affinité au contraire sera forte: ainsi le plomb et l'or, cités à la page 1, s'unissent à merveille quand la force de cohésion qui existe entre leurs molécules a été diminuée, ce qui n'aurait pas lieu s'ils étaient mêlés, même après avoir été finement pulvérisés, parce que la cohésion serait encore trop forte et l'emporterait sur l'affinité.

DE LA CRISTALLISATION.

La *cristallisation* est une opération dans laquelle les molécules des corps liquides ou aériformes se rapprochent de manière à donner naissance à un solide régulier que l'on nomme *cristal;* d'où il suit que la cohésion, ou l'attraction des molécules intégrantes, joue un grand rôle dans la cristallisation. Si le rapprochement de ces molécules se fait d'une manière brusque et irrégulière, loin d'obtenir un cristal, il ne se forme qu'une masse confuse, à laquelle on donne quelquefois le nom de *précipité.*

1° On n'est pas encore parvenu à faire cristalliser tous les corps; mais un très-grand nombre de ceux que l'on ne peut pas obtenir sous cet état se trouvent parfaitement cristallisés dans la nature.

2° Si la substance que l'on veut faire cristalliser est solide, il faut la rendre liquide ou aériforme, au moyen du feu, de l'eau, de l'esprit-de-vin ou d'un autre liquide.

3° La cristallisation par le *feu* peut avoir lieu de deux manières différentes : ou la substance se transforme en vapeur, se volatilise, et ne cristallise qu'à mesure que cette vapeur se condense et passe à l'état solide; ou bien, après avoir été fondue, elle se refroidit lentement et donne des cristaux réguliers. Dans ce cas, le refroidissement commence par la surface du liquide, qui forme une espèce de croûte : on doit percer celle-ci aussitôt qu'elle se produit, et décanter les parties internes encore liquides, pour obtenir, sous forme de cristaux réguliers, celles qui restent dans le vase où la fusion a été opérée.

4° La cristallisation par les *liquides* peut également se faire par deux procédés distincts : ou bien le solide est dissous dans le liquide bouillant, et alors il peut cristalliser par refroidissement; ou bien la disso-

lution est abandonnée à elle-même ou soumise à une douce chaleur; par ce moyen, le liquide s'évapore, les molécules solides se rapprochent et fournissent des cristaux réguliers. En général les solides qui cristallisent dans l'eau en retiennent une portion.

Le même corps peut, en cristallisant, donner des solides dont la forme varie; ces formes diverses dérivent tantôt l'une de l'autre, tantôt le contraire a lieu. Ainsi, pour le *premier cas*, un corps *AB* peut cristalliser en rhombes, en prismes hexaèdres, en dodécaèdres, etc.; on désigne ces formes sous le nom de *formes secondaires*. Chacun de ces cristaux peut être transformé, par la division mécanique, en une forme qui sera la même pour tous, et que l'on connaît sous le nom de *forme primitive;* ainsi on retire, dans quelques circonstances, un rhomboïde du prisme héxaèdre, du dodécaèdre, et du rhomboïde dont je viens de parler. Le cristal qui constitue la forme primitive peut encore être subdivisé et fournir de plus petits cristaux, que l'on appelle *molécules intégrantes ;* la forme de ces molécules peut être différente de celle de la forme primitive.

Le *second cas,* celui dans lequel les formes diverses sous lesquelles un corps peut cristalliser ne dérivent pas l'une de l'autre, a été désigné sous le nom de *dimorphie ;* on ne l'a encore reconnu que dans un petit nombre de corps, tels que le soufre, peut-être le diamant et le graphite, les acides titanique et arsénieux, le persulfure de fer, les sulfates de magnésie, de zinc et de nickel, le mellitate d'ammoniaque, le carbonate de chaux dans l'arragonite, le spath calcaire, etc. Dans tous les cas où l'on peut produire artificiellement cette transformation d'une forme dans une autre, ce phénomène se manifeste par la perte de transparence des cristaux, parce qu'alors le cristal d'une forme se trouve changé en un agrégat de beaucoup d'individus de l'autre forme.

Isomorphisme. — Il est des corps très-différents par leur nature qui peuvent se remplacer mutuellement dans une série de composés, qui jouissent de la propriété de cristalliser sous des formes appartenant au même système cristallin, sans altérer sensiblement la forme cristalline primitive de ces composés, quoique la valeur des angles ne soit pas rigoureusement la même : ces corps sont appelés *isomorphes* (de ἴσος, semblable, et de μορφὴ, forme). *Exemples :* 1° que l'on ait des cristaux *cubiques* d'iodure de potassium (iode + potassium) : si on fait dissoudre cet iodure dans l'eau, et qu'on le décompose par du chlore, on obtiendra du chlorure de potassium, qui fournira aussi des cristaux *cubiques :* on voit que le chlore a remplacé l'iode, sans que la forme cubique ait été changée; le chlore et l'iode sont donc des corps *isomorphes.* 2° Que le carbonate de protoxyde de fer (composé d'acide carbonique et de

protoxyde de fer), dont la forme cristalline rentre dans le système *rhomboédrique*, soit décomposé par des oxydes qui se substituent au protoxyde de fer et qui se combinent avec l'acide carbonique, tels que les protoxydes de plomb, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium et de manganèse, il en résultera des carbonates de protoxyde de plomb, de baryum, etc., dont les cristaux affecteront la même forme rhomboédrique, *si ce n'est que les angles varieront*. On dira que les protoxydes de fer, de plomb, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium et de manganèse, sont *isomorphes*. Il ne faut pas croire cependant que les différences des angles de ces rhomboèdres doivent être très-notables : ainsi ces angles seront 107° pour le carbonate de fer, 107°,20 pour le carbonate de manganèse, 107°,40 pour celui de zinc, 107°,25 pour celui de magnésium, et 105°,5 pour celui de calcium. 3° Que l'on ait de l'alun *octaédrique* composé d'acide sulfurique, d'alumine, de potasse et d'eau; qu'on substitue à l'alumine du sesquioxyde de fer, il se formera des cristaux *octaédriques* composés des mêmes proportions d'acide sulfurique, de potasse et d'eau, que les premiers, et dans lesquels le sesquioxyde de fer aura remplacé l'alumine; on dira que l'alumine et le sesquioxyde de fer sont *isomorphes*.

L'expérience prouve que *lorsque deux corps présentent des compositions semblables, ils affectent*, en général, *des formes cristallines presque identiques*, et réciproquement, *lorsque deux corps composés présentent des formes cristallines à peu près identiques*, quand ils sont isomorphes, *ils ont* en général *des compositions semblables*.

DE L'AFFINITÉ.

L'affinité est cette modification de l'attraction qui porte les corps de nature différente à s'unir entre eux ; c'est en vertu de cette force que les molécules des corps simples se *combinent* pour former les corps composés. Beaaucoup de causes peuvent la modifier ou la favoriser.

1° L'affiuité s'exercera avec d'autant plus d'intensité que la cohésion des corps sera moindre; dès lors toute force qui tendra à diminuer la cohésion favorisera l'affinité.

2° La *chaleur*, en écartant les molécules des corps, en diminue la cohésion, et doit par conséquent favoriser l'affinité. Cependant on serait induit en erreur si l'on admettait ce principe sans restriction ; car il peut arriver que deux corps se combinent avec facilité à une certaine température, et qu'étant soumis à une chaleur plus intense, ils soient désunis.

3° La *lumière* agit dans le même sens que la chaleur.

4° L'état *électrique* dans lequel se trouvent les molécules influe puissamment sur leurs combinaisons, comme je le prouverai bientôt.

5° La tendance des corps à s'unir entre eux sera d'autant plus grande que leurs propriétés seront plus dissemblables : ainsi un acide qui rougit la teinture du tournesol a beaucoup d'affinité pour un de ces oxydes qui possèdent au contraire la propriété de ramener à la couleur bleue primitive le tournesol rougi par un acide.

6° Lorsque deux corps sont susceptibles de s'unir, la réaction s'opérera en général beaucoup plus facilement s'ils sont libres, que si l'un d'eux est déjà combiné avec un autre corps : ainsi l'or et le mercure se combinent aussitôt qu'ils sont en contact; au contraire, l'or ne s'unit plus au mercure, si celui-ci est combiné avec le chlore.

Cependant il est des corps qui ne peuvent bien se combiner que lorsqu'un des deux au moins prend naissance sous l'influence de l'autre: l'hydrogène et l'arsenic sont dans ce cas; on dit alors qu'ils se combinent à l'*état naissant*.

7° La *pression* exercée sur les corps soumis à quelque réaction, en déterminant le rapprochement des molécules, influe beaucoup sur le résultat des combinaisons: ainsi, que du carbonate de chaux (corps formé d'oxyde de calcium, qui est solide, et d'acide carbonique, qui est un corps gazeux) soit porté à la température rouge sous la seule influence de la *pression atmosphérique*, l'acide carbonique se dégagera, et l'oxyde restera seul; tandis que, si l'on fait l'expérience en plaçant ce carbonate dans un canon de fusil dont les ouvertures soient bien fermées, et par conséquent sous une *forte pression*, le carbonate fondra seulement sans éprouver la moindre altération.

On conçoit, d'après cela, combien la pression peut influer sur l'union d'un corps gazeux avec un corps solide ou liquide.

8° La *quantité* des corps que l'on fait réagir les uns sur les autres exerce aussi de l'influence sur les combinaisons que l'on peut obtenir; c'est ce que l'on a désigné sous le nom d'*influence des masses*. Que l'on fasse passer de la vapeur d'eau sur une *grande quantité* de fer chauffé au rouge dans un tube de porcelaine, *l'eau sera décomposée*, son oxygène formera de l'oxyde de fer avec le métal, et il se dégagera du gaz hydrogène, lequel, étant emporté par le courant de la vapeur, ne se trouvera qu'en petite proportion au milieu de celle-ci. Maintenant, que l'on fasse passer du gaz hydrogène à travers *le même* oxyde de fer, à *la même* température, ce gaz se combinera avec l'oxygène de l'oxyde de fer, et *formera de l'eau*. Comment concilier ces deux faits, si ce n'est en ayant égard à l'*influence des masses?* Ne voit-on pas que, dans cette dernière

expérience, chaque molécule d'oxyde de fer se trouve dans la sphère d'activité d'*un grand nombre de molécules* de gaz hydrogène? Je pourrais citer un grand nombre de faits à l'appui de cette proposition.

9° Un corps A peut se combiner en diverses proportions avec un autre corps B, et donner des composés *différents :* ainsi le produit formé de A et d'une partie de B jouira d'autres propriétés qu'un composé d'une partie de A et de deux ou trois parties de B. *Exemple :* Le plomb forme, avec quatre quantités différentes d'oxygène, quatre oxydes ou quatre composés qui ne se ressemblent pas; en effet, l'un est noir, un autre est jaune, le troisième est rouge, et le dernier est couleur de puce.

10° Il y a plus, un corps A peut se combiner avec un corps B dans un même nombre relatif d'équivalents, et donner naissance à des composés qui ont le même poids atomique, *qui possèdent des propriétés différentes,* et qui partant ne sont point identiques. On désigne cette classe de corps sous le nom de corps *isomères,* du grec ἰσομερής, qui signifie *composé de parties égales.* Je citerai, parmi ces corps *isomériques,* différents carbures d'hydrogène, tels que

Le métylène. . . .	$H^2\ C^2$.
Le gaz oléfiant. .	$H^4\ C^4$.
Le gaz de l'huile.	$H^8\ C^8$.
L'amylène.	$H^{10}\ C^{10}$.
Le cétène.	$H^{32}\ C^{32}$.

Dans tous ces corps, la quantité d'hydrogène égale la quantité de carbone; mais tandis que, pour faire une molécule de *métylène,* il suffit de deux molécules de carbone et de deux molécules d'hydrogène, il faut, pour faire une molécule de *cétène,* 32 molécules de carbone et 32 d'hydrogène. Le carbone et l'hydrogène sont donc bien plus *condensés* dans le cétène que dans le métylène. Il est aisé de prouver que les cinq corps dont je parle possèdent des propriétés différentes : le *métylène* est un gaz permanent; le gaz *oléfiant* est assez facilement liquéfiable; le *gaz de l'huile* est un gaz beaucoup plus liquide que ceux qui le précèdent; l'*amylène* est un liquide; le *cétène* a une consistance qui le ferait prendre pour de l'huile d'olives.

Quelques chimistes sont disposés à croire que l'*isomérie* s'étend même aux corps élémentaires, et Berzelius a proposé de désigner cette propriété particulière des corps simples par le mot *allotropie* (tiré du grec ἀλλοτρόπος, *qui est dans un état différent*) : ainsi le diamant et le graphite ne sont que du carbone; le platine réduit de ses sels par l'alcool et celui qui provient de la calcination du sel ammoniacal de platine ne sont

que du platine, et pourtant ces corps offrent des propriétés différentes.

Il existe encore une force particulière qui, en désunissant mécaniquement les molécules des corps, exerce une très-grande influence sur leur disposition, et par cela même sur leurs combinaisons : c'est la *force de dissolution* que possèdent certains liquides.

Lorsqu'un corps solide disparaît dans un liquide sans éprouver d'autre altération qu'une séparation des molécules soit simples, soit composées, on peut dire que le corps est dissous. Le sucre et le sel qui fondent dans l'eau sont des exemples connus de tout le monde : en effet, on peut se convaincre facilement que le sucre ou le sel, quoique ayant disparu dans l'eau, n'ont éprouvé qu'une division mécanique en particules tellement ténues, qu'elles échappent à tout moyen d'observation; car il suffit de faire évaporer l'eau pour que l'on retrouve ces substances sans qu'elles aient rien gagné ni rien perdu sous le rapport de leurs quantités ou de leurs propriétés. La force de dissolution ne fait donc qu'écarter les molécules des corps en en diminuant la cohésion ; par conséquent elle doit favoriser l'affinité; aussi les anciens chimistes avaient-ils pris ce fait comme une règle absolue en érigeant en principe : *Corpora non agunt nisi soluta.*

La force de dissolution est caractérisée par des propriétés différentes de celles qui appartiennent à la force d'affinité : ainsi par son action les corps éprouvent une division moléculaire portée au dernier terme, sans subir d'altération dans leur nature chimique; elle s'exerce d'autant plus facilement entre un liquide et un solide, que la composition des deux corps sera plus semblable, tandis que le contrair[illegible] pour l'affinité : ainsi les[illegible]nes, qui contiennent beaucoup d'h[illegible]gène et de carbone, ne se dissolvent que dans les corps qui offrent une composition presque identique, tandis qu'elles sont entièrement insolubles dans l'eau et dans tous les liquides qui, comme celle-ci, contiennent une proportion très-considérable d'oxygène.

La *nature* du liquide dissolvant et le *degré de concentration* des dissolutions influent beaucoup sur les résultats : ainsi tout le monde sait que de l'acide chlorhydrique ordinaire, c'est-à-dire dissous dans l'eau, décompose la craie; tandis que le même acide dissous dans l'alcool n'agit en aucune manière. L'acide azotique étendu d'eau dissout certains métaux, et décompose les carbonates; tandis que le même acide *très-concentré* n'exerce aucune action sur quelques-uns de ces métaux ni sur quelques carbonates.

Force catalytique ou de contact. — Indépendamment des combinaisons et des décompositions chimiques produites par les affinités, il en est un

grand nombre qui ne se manifestent que par suite du *contact* entre les agents susceptibles de se combiner ou de se décomposer, et des matières qui ne subissent aucune altération et qui jouent un rôle tout à fait *passif;* ces matières sont le *platine en éponge,* la *pierre ponce,* le *charbon,* et probablement *plusieurs autres.* Pour ne citer que quelques exemples, je mentionnerai la combinaison *à froid* de l'oxygène et de l'hydrogène par le moyen de la mousse de platine, la décomposition *sous l'influence du même agent* de toutes les combinaisons oxygénées de l'azote mêlées d'une quantité suffisante d'hydrogène, et leur transformation en ammoniaque; enfin l'*azotate d'ammoniaque,* qui, étant chauffé *seul,* ne se décompose qu'à 230°, et donne *de l'eau* et du gaz *protoxyde d'azote;* tandis que s'il est en contact avec la mousse de platine, à 160°, il fournit de l'acide *azotique,* de l'*azote* et de l'*eau;* à l'aide de la pierre ponce, on le décompose à 230° en *azote* et en *protoxyde,* et le charbon produit la dissociation de ses éléments à 170°, avec une telle violence, que le tube dans lequel on fait l'expérience se brise avec explosion. On voit donc que la mousse de platine, la pierre ponce et le charbon, sont doués d'une activité de contact qui, par ses résultats extérieurs, présente tous les caractères des grands agents physiques, tels que le calorique, l'électricité et la lumière. (Voy., pour plus de détails, le mémoire de MM. Reiset et Millon, *Annales de chimie,* juillet 1843.) Ce qui frappe surtout dans les circonstances où se manifeste la *force de contact,* c'est cette facilité avec laquelle elle détermine, à des températures *ordinaires,* des combinaisons qui sans elle ne peuvent se produire qu'à des températures élevées; c'est par conséquent cette propriété singulière de se substituer en quelque sorte à la chaleur, et de la remplacer complétement : aussi M. Dumas, après avoir démontré que c'est principalement comme *corps poreux* que la mousse de platine, le charbon, etc., jouissent de cette force si spéciale, se demande-t-il si l'on n'a pas la clef de toutes les modifications chimiques qui s'opèrent dans les plantes, sans augmentation sensible de chaleur, mais en présence de *corps poreux* beaucoup plus efficaces encore que la mousse de platine et le charbon, c'est-à-dire *des tissus des plantes,* et même si, dans l'histoire des ferments, la divergence des opinions émises jusqu'à présent n'est pas due à ce que précisément l'on n'a point encore introduit cette force si remarquable comme un des éléments essentiels de la question.

Enfin il est encore d'autres conditions sous l'influence desquelles l'affinité est modifiée; je n'en parlerai qu'en traitant des lois qui président à la composition et à la décomposition des sels.

Il résulte de ce qui vient d'être établi que lorsque les corps agissent

les uns sur les autres pour se combiner, on doit, pour concevoir les phénomènes qu'ils présentent, avoir égard à toutes les influences que je viens d'énumérer.

On voit qu'il y a loin de cette manière d'envisager les forces qui président aux combinaisons chimiques, et par conséquent aux diverses décompositions, à l'opinion de Geoffroy, qui faisait dépendre *principalement* les réactions chimiques de l'affinité pure et simple des corps les uns pour les autres.

Bien des chimistes nient aujourd'hui l'affinité et s'expriment ainsi à l'égard de cette force: «Ce que l'on appelle affinité chimique paraît être le résultat de l'action combinée de la constitution mécanique des systèmes moléculaires, de la cohésion, de la caloricité, de l'électricité et de la luminicité» (Baudrimont).

Ces résultats, dont la plupart sont dus au savant auteur de la *Statique chimique*, me conduisent naturellement à donner une définition de la science dont je vais m'occuper. La chimie *a pour objet de déterminer l'action que les corps simples ou composés excercent, au contact, les uns sur les autres, en vertu d'un certain nombre de forces, et de faire connaître leur nature et les moyens de les obtenir.*

LOIS QUI PRÉSIDENT A LA COMPOSITION DES CORPS.

Les lois qui président à la composition des corps sont au nombre de deux: 1° la loi des *proportions multiples;* 2° la loi des *équivalents* ou des *nombres proportionnels*, que l'on désigne plus souvent sous le nom de *proportions.*

§ Ier. Loi des proportions multiples.

1° *Les corps ne peuvent se combiner qu'en un très-petit nombre de proportions et dans un rapport fort simple, s'ils ont beaucoup d'affinité :* ils forment alors des combinaisons que l'on appelle *définies*. On pourrait citer un nombre prodigieux d'expériences pour prouver que les corps doués d'une très-grande affinité ne se combinent le plus souvent qu'en une, en deux ou en trois proportions, rarement en quatre, et plus rarement encore en cinq ou six. Cette vérité sera mise hors de doute par la suite; il faut démontrer maintenant que les proportions dans lesquelles ces corps se combinent sont dans un rapport fort simple.

Le chimiste allemand Wenzel paraît être le premier qui ait cherché

ces rapports par l'expérience; mais c'est surtout à Richter, de Berlin, que l'on doit les premières indications positives des rapports qui existent dans les combinaisons chimiques. Il publia vers 1790 les résultats de nombreuses expériences faites à ce sujet. Enfin Dalton et Berzelius précisèrent les faits et les firent connaître sous forme de lois de la plus grande simplicité. Voici les plus importantes de ces lois : A. *Lorsque deux corps simples sont susceptibles de s'unir en diverses proportions, ces proportions sont constamment le produit de la multiplication par* 1, 2, 3, 4, etc., *de la quantité d'un des corps, la quantité de l'autre restant toujours la même ;* en d'autres termes, *une* molécule d'un de ces corps se combinera avec 1, 2, 3, 4 molécules de l'autre corps.

Ainsi l'azote, en se combinant avec l'oxygène, peut, si l'on fait varier les quantités de ce dernier corps, donner naissance à cinq composés différents :

175	d'azote	et 100	d'oxygène	donnent le	protoxyde d'azote.
175	id.	200	id.	—	bioxyde d'azote.
175	id.	300	id.	—	acide azoteux.
175	id.	400	id.	—	acide hypoazotique.
175	id.	500	id.	—	acide azotique.

D'où l'on voit qu'entre 100, 200, 300, 400 et 500 d'oxygène, c'est-à-dire entre les termes exacts de ces quantités, qui sont multiples les unes des autres, il n'existe pas d'autre combinaison.

B. *Dans certaines circonstances,* deux *molécules d'un des corps simples se combineront avec* 1, 2, 3, 4, 5, 7, *molécules de l'autre corps ; ou bien* trois *molécules d'un corps* A *pourront se combiner avec* 1, 2, 3, 4, 5, 7, *molécules de l'autre corps.*

Telles sont les lois simples et précises qui président à la combinaison de tous les corps entre eux, et que Gay-Lussac vint enrichir d'une autre observation non moins digne d'intérêt, en faisant des recherches avec M. de Humboldt sur les combinaisons des gaz. Il remarqua C. *que les gaz en général se combinent de telle manière, qu'une mesure d'un gaz absorbe* 1, 1-½, 2, 3, etc., *mesures d'un autre gaz en donnant naissance à un nouveau corps,* c'est-à-dire *que les gaz se combinent en volumes égaux,* ou que *le volume de l'un est multiple de celui de l'autre ;* ainsi :

100	volumes d'azote	et 50	d'oxygène	=	protoxyde d'azote.
100	id.	100	id.	=	bioxyde d'azote.
100	id.	150	id.	=	acide azoteux.
100	id.	200	id.		acide hypoazotique.
100	id.	250	id.		acide azotique.

Le même chimiste fit encore voir D. *que les gaz, en se combinant, ne produisent jamais un composé dont le volume soit plus considérable que le volume primitif.* E. *Que lorsque, par suite de la combinaison, le volume des gaz est contracté, la contraction a un rapport simple avec les volumes des gaz, ou plutôt avec celui de l'un d'eux.* Par exemple :

	S'unissent avec	*et forment*
100 vol. de gaz oxyg.	200 vol. de gaz. hydrog.	200 vol. d'eau.
100 vol. de gaz azote	300 id.	200 — de gaz ammoniac.
100 id.	50 vol. d'oxygène	100 de protoxyde d'azote.
100 id.	100 id.	200 — de bioxyde.
100 id.	150 id.	de l'acide hypoazoteux.
100 id.	200 id.	de l'acide azoteux.
100 id.	250 id.	de l'acide azotique.
100 v. de gaz hydrog.	100 v. de chlore	200 v. de gaz chlorhydrique.

A la vérité, cette loi présente un petit nombre d'exceptions qui ne diminuent en rien son importance.

§ II. Loi des équivalents ou des nombres proportionnels, appelés vulgairement proportions.

Si la loi des proportions multiples ne s'applique qu'à des corps composés de deux éléments ou de deux corps composés qui sont *toujours les mêmes*, mais dans des proportions *différentes*, il n'en est pas ainsi de la loi des équivalents, qui a pour but de régler tout ce qui se rapporte à la combinaison des corps simples ou composés de *différente nature.* Avant de dire ce que l'on entend par *équivalent*, j'établirai qu'il existe des corps composés fort différents les uns des autres, et qui pourtant sont des corps composés *du même ordre :* ainsi le protoxyde de cuivre, le protosulfure et le protochlorure du même métal, sont des composés *du même ordre;* le bioxyde, le bisulfure et le bichlorure de cuivre, sont aussi des composés *du même ordre;* les sulfates de protoxyde de fer, de protoxyde de sodium, de potassium et de zinc, sont également des corps composés *du même ordre.*

Cela étant, on désignera sous le nom d'*équivalent* la *quantité* en poids *d'une substance qu'il est nécessaire d'employer* pour décomposer un corps composé d'un *certain ordre,* de manière que le nouveau composé qui se formera soit *du même ordre* que celui qui a été décomposé. Ainsi je suppose que l'on ait déterminé par l'expérience que 395,6 parties de cuivre exigent 100 parties d'oxygène pour former le *bioxyde* de cuivre brun,

et que l'on apprenne également par l'expérience que pour séparer les 100 parties d'oxygène combinées avec le cuivre, il faille 200 parties de soufre, ni plus ni moins, pour former du *bisulfure* de cuivre, on dira que ces 200 parties de soufre *équivalent* exactement aux 100 parties d'oxygène.

Je me hâte de dire que tous les composés dont la nature est bien définie offrent des rapports analogues, et je cite, à l'imitation de M. Dumas, des exemples propres à mettre cette vérité dans tout son jour.

Argent.	1350	et 100 d'oxygène	forment		le protoxyde d'argent.
Baryum.	858	et 100	id.	—	le protoxyde de baryum.
Calcium.	250	et 100	id.	—	le protoxyde de calcium.
Cuivre.	395,6	et 100	id.	—	le *bioxyde* de cuivre.
Potassium.	490	et 100	id.	—	le protoxyde de potassium.
Argent.	1350	et 200 de soufre		—	le protosulfure d'argent.
Baryum.	858	et 200	id.	—	le protosulfure de baryum.
Calcium.	250	et 200	id.	—	le protosulfure de calcium.
Cuivre.	395,6	et 200	id.	—	le *bisulfure* de cuivre.
Potassium.	490	et 200	id.	—	le protosulfure de potassium.

Il est aisé de voir que partout il faut 200 parties de soufre pour changer en sulfures *du même ordre* que les oxydes des quantités de métal que 100 parties d'oxygène avaient transformées en oxydes; et *s'il était possible* que l'oxygène enlevât les métaux aux sulfures de ces métaux, il n'en faudrait que 100 parties pour séparer les 200 parties de soufre. Ainsi, dans cette hypothèse, le sulfure d'argent, par exemple, qui est composé de 1350 d'argent et de 200 de soufre, serait décomposé par 100 parties d'oxygène, c'est-à-dire que l'on aurait un composé de 1350 d'argent et de 100 d'oxygène.

La loi des équivalents s'applique aussi bien aux corps formés de corps composés, qu'à ceux qui sont produits par des corps simples : ainsi le sulfate de protoxyde de fer renferme un équivalent d'oxyde de fer exprimé par 350 de fer et 100 d'oxygène, et par un équivalent d'acide sulfurique formé d'un équivalent de soufre = 200 et de 100 d'oxygène multiplié par trois = 300. Que l'on décompose ce sel par le protoxyde de sodium, composé lui-même de 287,2 de sodium et de 100 d'oxygène, on obtiendra un sulfate de protoxyde de sodium constitué selon les mêmes lois, puisque l'oxyde de fer contient la même quantité d'oxygène que l'oxyde de sodium, et que les quantités de fer et de sodium peuvent se remplacer près de cet oxygène, quoique ces quantités diffèrent; elles sont donc *équivalentes*.

Avantages qui résultent de la connaissance des équivalents dans l'étude de la chimie.

L'un des grands avantages de la loi des équivalents, c'est de pouvoir calculer la composition d'un corps *binaire* sans l'analyser : ainsi, dès que l'on sait que 200 sont l'équivalent du soufre, et que le protoxyde d'argent, par exemple, est formé de 1350 de métal et de 100 d'oxygène, on peut assurer que le *protosulfure* d'argent correspondant à cet oxyde, et dont on ne connaît pas la composition, sera formé de 1350 d'argent et de 200 de soufre. On procède souvent ainsi en chimie, pour déterminer les proportions d'un composé qu'il n'a pas encore été possible d'analyser. Il importe toutefois d'éviter un écueil que je vais signaler, si l'on ne veut pas commettre des erreurs graves. Lorsqu'un métal est susceptible de former avec l'oxygène trois oxydes et trois sulfures, qui diffèrent entre eux par les proportions d'oxygène et de soufre, il est évident que la composition du protosulfure correspond à celle du protoxyde, celle du bisulfure à celle du bioxyde, et celle du trisulfure à celle du trioxyde. Combien l'erreur ne serait-elle pas grave, si on déterminait la composition du trisulfure d'après celle du protoxyde! Ainsi supposons que l'on sache que l'acide arsénieux est formé de

1 proportion	d'arsenic	= 937,50
3 —	d'oxygène	= 300,00

tandis que l'acide arsénique est composé de

1 proportion	d'arsenic	= 937,50
5 —	d'oxygène	= 500,00

il est évident que l'on se tromperait grossièrement si l'on admettait que la composition du sulfure *arsénique* (celui qui a été obtenu avec l'acide arsénique et l'acide sulfhydrique) correspond à celle de l'acide arsénieux, et celle du sulfure *arsénieux* (celui qui est le résultat de la décomposition de l'acide arsénieux par l'acide sulfhydrique) à celle de l'acide arsénique; il faut, au contraire, fixer les proportions de ces deux sulfures, en comparant le sulfure arsénieux à l'acide arsénieux, et le sulfure arsénique à l'acide arsénique. D'après ces données, on voit que le sulfure arsénieux sera composé de

1 proportion	d'arsenic	= 937,50
3 —	de soufre	= 600,00

et celle du sulfure arsénique de

1 proportion d'arsenic = 937,50
5 — de soufre = 1000,00

On peut établir d'une manière générale que, lorsqu'un métal est susceptible de s'unir avec plusieurs quantités d'oxygène et d'un autre corps, *l'expérience seule permet de fixer quelles sont celles de ces combinaisons qui se correspondent.*

Détermination du poids des équivalents des corps simples.

Les méthodes employées pour déterminer les poids des équivalents des corps *simples* sont loin d'être toujours les mêmes, comme on pourra s'en convaincre par un certain nombre d'exemples que je vais citer.

1° En partant de ce point que le poids de l'équivalent de l'oxygène est de 100, nombre choisi *arbitrairement* comme unité à laquelle on rapporte les poids de tous les autres équivalents simples, on déterminera les équivalents du *soufre*, du *chlore*, de l'*iode* et du *brome*, en fixant les poids de ces quatre corps, qu'il est nécessaire d'employer pour remplacer 100 parties d'oxygène contenues dans un oxyde *d'un certain ordre*, et pour donner naissance à un sulfure, à un chlorure, à un iodure, ou à un bromure *du même ordre* que l'oxyde. Ainsi les 6 oxydes suivants sont formés de

100	d'oxygène,	1350	d'argent	=	protoxyde	d'argent.
100	id.	250	de calcium	=	id.	de calcium.
100	id.	151,3	de magnésium	=	id.	de magnésium.
100	id.	490	de potassium	=	id.	de potassium.
100	id.	858	de baryum	=	id.	de baryum.
100	id.	1294,5	de plomb	=	id.	de plomb.

L'expérience démontre que pour former avec ces métaux des protosulfures, des protiodures, des protochlorures, et des protobromures, il faut 200 p. de soufre, 443,2 de chlore, 1578,2 d'iode, et 978,3 de brome; évidemment ces nombres sont les équivalents du *soufre*, du *chlore*, de l'*iode* et du *brome*.

2° On déterminera les poids des équivalents d'un grand nombre de métaux en appréciant, *par l'analyse*, la quantité de ces métaux qu'il est nécessaire de combiner avec 100 parties d'oxygène, 200 de soufre, 443,2 de chlore, 1578 d'iode, et 978,3 de brome, pour former des protoxydes, des protosulfures, des protochlorures, des protiodures, et des

protobromures : ainsi supposons que l'on veuille connaître les équivalents du *sodium*, du *strontium*, du *fer*, etc., on verra qu'il faut :

Sodium. .	287,2,	100 d'oxyg.,	200 souf.,	443,2 chlore,	1578 iode,	978,3 brome.
Strontium	548,	id.	id.	id.	id.	id.
Fer. . . .	350,	id.	id.	id.	id.	

3° On aura quelquefois recours à l'*isomorphisme* pour fixer l'équivalent de certains corps : ainsi on sait que le protoxyde d'aluminium (alumine) n'est pas composé de $Al\,O$, mais bien de $Al^2\,O^3$. Évidemment, si l'on calculait l'équivalent de l'aluminium d'après la méthode qui vient d'être indiquée (2°), on arriverait à un résultat erroné; tandis que sachant que l'alumine, qui est isomorphe avec le sesquioxyde de fer $Fe^2\,O^3$, contient aussi deux équivalents d'aluminium et trois d'oxygène, on établira la proportion suivante :

$$\frac{46{,}74}{\text{Quantité d'oxygène contenue dans 100 d'alumine.}} : \frac{53{,}26}{\text{Quantité d'aluminium contenue dans 100 p. d'alumine.}} :: \frac{300}{\text{Oxygène.}} : 341{,}85,$$

nombre qui représente deux équivalents d'aluminium; la moitié de ce nombre = 170,98 sera donc l'équivalent de l'aluminium.

Je n'ai pas la prétention d'avoir tout dit sur les diverses méthodes qui peuvent être mises en usage pour déterminer les poids des équivalents des corps simples ; je n'ai pas non plus indiqué diverses causes d'erreur qui peuvent surgir, et entre autres celles qui résultent de l'incertitude où l'on est, par rapport à la composition de certains oxydes que l'on croit être des *protoxydes*, et que l'expérience démontrera plus tard, si déjà elle ne l'a pas démontré, n'être pas les *premiers* composés d'oxygène et d'un autre corps. J'ai cru qu'il suffisait, dans un ouvrage de ce genre, de poser des principes généraux suffisants pour servir de guide aux commençants.

Détermination du poids des équivalents des corps composés.

On additionne les poids des équivalents des corps simples qui forment le corps composé; ainsi l'équivalent de l'eau est de 112,50, poids égal à celui d'un équivalent d'oxygène 100 et à celui d'un équivalent d'hydrogène 12,50. L'équivalent de l'acide sulfurique est de 500, savoir : 200 pour un équivalent de soufre, et 300 pour 3 d'oxygène. L'équivalent du sulfate de protoxyde de potassium est de 1090 (un équivalent d'acide = 500,

et un équivalent de protoxyde de potassium 590, c'est-à-dire 100 d'oxygène et 490 de potassium).

Tableau des équivalents et des initiales des corps simples.

CORPS NON MÉTALLIQUES.

Oxygène	O.	100	Fluor	Fl.	239, 8
Soufre	S.	200	Chlore	Cl.	443, 2
Sélénium	Se.	491	Brome	Br.	978, 3
Tellure	Te.	806, 5	Iode	I.	1578, 2
Bore	Bo.	136,15	Phosphore	Ph.	400
Silicium	Si.	266, 7	Azote	Az.	175
Carbone	C.	75	Arsenic	As.	937, 5
Hydrogène	H.	12,50			

MÉTAUX.

Potassium	K (1).	490	Cobalt	Co.	369
Sodium	Na (2).	287, 2	Nickel	Ni.	369, 7
Calcium	Ca.	250	Chrome	Cr.	328
Baryum	Ba.	858	Vanadium	Vd.	855, 8
Strontium	Sr.	548	Étain	Sn (3).	735, 3
Lithium	Li.	80,37	Molybdène	Mo.	598, 5
Magnésium	Mg.	151, 3	Tungstène	W (4).	1188, 4
Aluminium	Al.	170,98	Antimoine	St (5).	806, 5
Yttrium	Y.	402,57	Tantale	Ta.	1153,72
Glucynium	Gl.	87, 6	Bismuth	Bi.	1330
Thorinium	Th.	744,90	Plomb	Pb.	1294, 5
Zirconium	Zr.	420	Cuivre	Cu.	395, 6
Cérium	Ce.	574,72	Osmium	Os.	1244, 2
Lantane	La.		Rhodium	Rh.	652, 1
Didyme	D.		Iridium	Ir.	1233, 2
Manganèse	Mn.	344, 7	Ruthénium	Ru.	646
Zinc	Zn.	406, 6	Mercure	Hg (6).	1250
Titane	Ti.	314, 7	Argent	Ag.	1350
Urane	U.	750	Or	Au.	1227, 8
Fer	Fe.	350	Platine	Pt.	1232
Cadmium	Cd.	696, 8	Palladium	Pd.	665, 2

Dans ce tableau, j'ai rapporté les équivalents des corps simples à l'équivalent de l'oxygène supposé égal à 100; j'aurais pu faire autrement et prendre, comme plusieurs chimistes le proposent aujourd'hui, pour terme de comparaison l'*hydrogène*. Nécessairement les nombres obte-

(1) De *kalium*. (2) De *natrium*. (3) De *stannum*.
(4) De *wolframm*. (5) De *stibium*. (6) D'*hydrargyrum*.

nus eussent été différents, comme on pourra s'en convaincre par les exemples suivants :

Équivalent	de l'hydrogène	1,00	Équivalent	de l'iode	125,33
id.	de l'oxygène	8,00	id.	du fluor	19,18
id.	de l'azote	14,00	id.	du phosphore	32,00
id.	du soufre	16,00	id.	de l'arsenic	75,00
id.	du sélénium	39,28	id.	du bore	10,88
id.	du tellure	64,52	id.	du silicium	21,35
id.	du chlore	35,45	id.	du carbone	6,00
id.	du brome	78,26			

On voit que pour six de ces quinze corps simples, savoir : l'*oxygène*, l'*azote*, le *soufre*, le *phosphore*, l'*arsenic* et le *carbone*, les équivalents sont représentés par des nombres entiers, qui sont des multiples exacts de celui de l'hydrogène, le plus léger d'entre eux. Il n'en est pas de même pour les huit autres ; cette exception tient-elle à ce que les équivalents de ces huit corps ne nous sont pas parfaitement connus ? Il se pourrait qu'il en fût ainsi, et que les progrès ultérieurs de la science nous conduisissent à inscrire cette loi importante formulée par Prout, en 1824, savoir : que *les équivalents des corps simples non métalliques sont des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène.* Déjà l'on sait que les équivalents de plusieurs corps simples *métalliques* viennent se ranger dans cette loi.

DES NOTATIONS CHIMIQUES.

Bien souvent il deviendrait sinon impossible, du moins fort embarrassant, d'exprimer la composition d'un corps à l'aide des nombres qui en représentent les équivalents. On a obvié à cet inconvénient en désignant l'équivalent de chaque corps par la lettre initiale, à laquelle on ajoute un *exposant* pour exprimer seulement le nombre de fois que cet équivalent est répété, et l'on est convenu de placer toujours le premier le signe de l'élément électro-positif: ainsi, pour désigner l'eau, on ne dit pas OH, mais bien HO, parce que l'hydrogène est l'élément électro-positif de l'eau. Mn O signifie le protoxyde de manganèse, et MnO^2 le bioxyde. S O représente l'acide hypo-sulfureux, SO^2 l'acide sulfureux, et SO^3 l'acide sulfurique, c'est-à-dire qu'un équivalent de cet acide est composé d'un équivalent de soufre et de trois d'oxygène. Lorsqu'on veut en outre désigner un certain nombre d'équivalents d'un corps composé, on place le chiffre qui représente ce nombre en *coefficient* devant la formule du

corps composé : par exemple l'équivalent du sulfate de potasse *neutre* s'écrit ainsi KO, SO^3, et celui du sulfate acide de la même base, dans lequel il entre deux équivalents d'acide, est formulé par $KO, 2SO^3, HO$; on ajoute HO, parce que ce sel contient un équivalent d'eau. Le sesquicarbonate de soude est représenté par $2NaO, 3CO^2, 4HO$: en effet, ce sel contient deux équivalents de protoxyde de sodium, trois d'acide carbonique, et quatre d'eau. Plusieurs chimistes renferment entre deux parenthèses d'abord l'oxyde, puis l'acide, et pour représenter le nombre d'équivalents, soit de l'oxyde, soit de l'acide, ils ont recours à l'exposant algébrique plutôt qu'au coefficient : ainsi ils écrivent le sesquicarbonate de soude $(NaO)^2, (CO^2)^3 + 4HO$. Je préfère la notation $2NaO, 3CO^2, 4HO$, parce qu'elle prête moins à la confusion et qu'elle est beaucoup plus claire. J'éviterai aussi de me servir du signe $+$, auquel je substituerai une virgule. Cette manière de représenter la composition des corps est souvent d'un grand secours pour l'intelligence de certaines réactions fort compliquées, et il ne faut pas la confondre avec ce que l'on appelle la théorie atomique, qui n'est qu'une hypothèse dont je ne m'occuperai même pas.

DE LA NOMENCLATURE CHIMIQUE.

Les noms de la plupart des corps simples sont *insignificatifs*, et l'on est tellement habitué à les employer, qu'il serait inconvenant de leur en substituer d'autres qui exprimassent quelques-unes de leurs propriétés; je dirai même qu'il est de la plus haute importance, si l'on veut avoir une bonne nomenclature, de faire disparaître un certain nombre de noms significatifs généralement adoptés, qui, comme je le ferai voir, sont plus propres à induire en erreur qu'à donner au langage chimique toute la précision qu'il devrait avoir. Il n'en est pas de même des composés auxquels ils donnent naissance; ces composés sont trop nombreux pour que la mémoire la plus heureuse puisse se rappeler les dénominations arbitraires, insignifiantes et absurdes, par lesquelles les anciens chimistes les désignaient. On sentira dès lors la nécessité de leur donner des noms qui expriment, autant que possible, la nature des éléments qui entrent dans leur composition, ainsi que les proportions dans lesquelles ces éléments sont combinés.

Dénominations des composés inorganiques.

Quelle que soit la nature des éléments qui constituent un composé inorganique, on verra plus loin que si on le soumet à l'action de l'élec-

tricité, d'une pile par exemple, il sera décomposé; chaque pôle s'emparera de celui des corps simples qui possédera l'électricité qui lui sera opposée. Dès lors on est convenu de nommer *toujours le premier* celui des corps qui se portera au pôle positif, c'est-à-dire le corps le plus électro-négatif. Il est à remarquer que dans la *notation chimique,* on suit un ordre inverse, on place d'abord l'initiale du corps le plus électro-positif: ainsi on écrit Cu O, SO^3, H Cl pour désigner le bioxyde de cuivre, l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire qu'on note les premiers le cuivre, le soufre et l'hydrogène, qui sont électro-positifs par rapport à l'oxygène, au soufre et au chlore.

L'oxygène, étant de tous les corps simples le plus répandu et celui dont les combinaisons existent en plus grand nombre, constitue dans la nomenclature deux classes de corps binaires, les *acides* et les *oxydes.*

Acides. — On a donné le nom d'acide à un corps qui a en général une saveur aigre quand il est étendu, âcre et caustique s'il est concentré, qui rougit presque dans tous les cas la teinture végétale bleue du tournesol, et qui possède toujours la propriété de se combiner avec une autre classe de corps composés appelés *bases.* On désigne d'une manière générale, sous le nom d'*oxacides,* les acides composés d'oxygène et d'un corps simple ou composé.

Si les *acides* ne contiennent point d'eau, on les dit *anhydres;* s'ils sont *combinés* et non pas simplement mélangés avec de l'eau, on les appelle *acides hydratés,* tandis qu'on les désigne sous le nom d'*acides étendus d'eau,* quand ils sont simplement mélangés avec ce liquide.

Si l'*oxygène,* en se combinant avec une substance simple, forme un seul acide, on désigne celui-ci par le nom de cette substance, auquel on ajoute la terminaison *ique:* on dit, par exemple, *acide silicique, acide borique.* S'il peut, au contraire, donner naissance à deux acides en se combinant en diverses proportions avec la même substance, le moins oxygéné est terminé en *eux,* et celui qui contient plus d'oxygène en *ique:* ainsi lorsqu'on dit *acide arsénieux, acide arsénique,* on indique que les deux acides sont formés par l'arsenic et par l'oxygène, mais que le dernier est plus oxygéné que l'autre. Si l'oxygène peut se combiner avec une même substance pour former trois acides, et que l'un d'eux soit moins oxygéné que celui qui se termine en *ique,* et plus que celui qui se termine en *eux,* on fait précéder le nom du premier de la préposition *hypo,* au-dessous; tout comme on place cette préposition devant le nom de l'acide terminé en *eux,* s'il existe un acide moins oxygéné que celui qui se termine en *eux:* ainsi on dit *acide phosphorique, hypophosphorique, phosphoreux* et *hypophosphoreux.*

Oxydes.—On donne le nom d'oxydes à une autre classe de corps formés par l'oxygène et un corps simple qui sont insipides ou sapides, qui rougissent rarement la teinture bleue de tournesol, et qui *en général* ont une grande tendance à s'unir avec les acides pour former des sels.

Si l'*oxygène* ne peut fournir avec un corps simple qu'un de ces composés, on désigne celui-ci sous le nom d'*oxyde*; s'il peut, au contraire, s'unir avec un même corps, en plusieurs proportions, on appelle le premier composé *protoxyde,* le second *sesquioxyde* s'il contient une fois et demie autant d'oxygène que le premier, *bioxyde* s'il en renferme deux fois autant, *trioxyde* si la quantité d'oxygène est triple, etc.: ainsi on dit *protoxyde, bioxyde de mercure; protoxyde, sesquioxyde de fer.* On désigne aussi sous le nom de *peroxyde* celui qui est le plus oxydé, tandis qu'on appelle *sous-oxyde* celui qui est moins oxydé que le *protoxyde :* ainsi on dit *sous-oxyde* de plomb 2 Pb O, *protoxyde* de plomb Pb O, *bioxyde* ou *peroxyde* de plomb $Pb\ O^2$. Quand deux de ces oxydes sont combinés entre eux, et qu'ils produisent un composé analogue aux sels, on leur applique la nomenclature des sels (v. p. 23): ainsi le *minium,* formé de *protoxyde* et de *bioxyde* de plomb, est désigné sous le nom de *plombate* de *protoxyde de plomb,* parce qu'on suppose que le bioxyde de plomb joue le rôle d'un acide. Lorsque l'oxyde est combiné avec l'eau, on donne au composé le nom d'*hydrate :* ainsi on dit *hydrate* d'oxyde de fer, de protoxyde de potassium, et comme le même oxyde peut former plusieurs hydrates avec des proportions différentes d'eau, on dit *monohydrate, bihydrate,* etc.

Berzelius désigne sous le nom de *sous-oxyde* celui qui n'est pas assez oxydé pour s'unir aux acides, de *sur-oxyde* celui qui l'est trop, et d'*oxyde* celui qui l'est à un degré convenable. Lorsqu'un métal peut fournir plusieurs oxydes susceptibles de se combiner avec les acides, il termine le moins oxydé en *eux,* et celui qui est plus oxydé en *ique ;* le plus oxydé de tous est nommé *sur-oxyde :* ainsi on dira oxyde *manganeux,* oxyde *manganique,* et oxyde *sur-manganique.* Ces dénominations, adoptées par beaucoup de chimistes, ne valent pas, à beaucoup près, celles de *protoxyde,* de *sesquioxyde* et de *bioxyde,* parce qu'ici au moins on a l'avantage d'indiquer les proportions relatives d'oxygène qui entrent dans la composition des oxydes; ainsi on n'apprend rien sur la composition des oxydes de fer quand on a dit *oxyde ferreux* et *oxyde ferrique,* tandis qu'avec l'autre nomenclature on apprend qu'il y a une fois et demie autant d'oxygène dans le *sesquioxyde* que dans le *protoxyde* de fer.

L'*hydrogène* jouit, comme l'oxygène, de la propriété de se combiner avec un certain nombre de substances simples, et de donner naissance

à des produits qui tantôt sont acides, tantôt ne le sont pas. On donne le nom d'*hydracides* à ceux qui sont *acides* et dans lesquels l'hydrogène est uni à un corps simple ou composé. Pour désigner chacun de ces acides en particulier, on fait suivre le nom du corps électro-négatif de la terminaison *hydrique ;* c'est ainsi que l'on appelle l'acide formé de chlore et d'hydrogène acide *chlorhydrique,* celui qui est composé de soufre et d'hydrogène acide *sulfhydrique.*

Jusqu'à présent on a nommé les produits *non acides formés par l'hydrogène hydrures,* quand ils sont solides, et *hydrogène carboné, phosphoré,* etc., quand ils sont gazeux. Berzelius, appliquant le principe général de nomenclature qui veut que l'on termine en *ure* les composés non acides de deux corps simples, et que cette terminaison soit donnée à l'élément le plus électro-négatif, c'est-à-dire à celui qui se porte au pôle positif, a proposé avec raison de dire *carbure* et *phosphure d'hydrogène.*

Lorsque *deux corps simples non métalliques,* autres que l'oxygène et l'hydrogène, se combinent ensemble, ou que l'un d'eux s'unit avec un métal, le nom du corps qui se porte au pôle positif est terminé en *ure* et suivi du nom de l'autre corps : c'est ainsi que l'on dit *sulfure de carbone, chlorure d'argent,* etc.

Si les mêmes éléments peuvent donner lieu à plusieurs degrés de combinaison, on se sert des mots *proto, sesqui, bi,* etc., dont on fait précéder le nom en *ure* du composé ; on dit, par exemple, *protochlorure, bichlorure de mercure ; protosulfure, sesquisulfure de fer.*

Il est des corps simples *non métalliques,* autres que l'*oxygène* et l'*hydrogène,* qui, en se combinant avec d'autres corps de la même catégorie, donnent naissance à des *acides* dont les noms sont formés par celui du corps simple électro-négatif suivi de celui du corps électro-positif que l'on termine en *ique :* ainsi on dit *acides fluo borique, fluo silicique, sulfo carbonique, chloro phosphorique,* etc., pour exprimer des acides composés de fluor et de bore, de fluor et de silicium, de soufre et de carbone, de chlore et de phosphore. On dit d'une manière générale, en parlant de ces acides, que ce sont des *fluoacides,* des *sulfacides,* des *chloracides,* etc.

Lorsque deux métaux se combinent, le produit porte le nom d'*alliage ;* on dit alliage de cuivre et de zinc. Si le mercure s'unit à un autre métal, l'alliage est désigné sous le nom d'*amalgame* (*amalgame de potassium, amalgame d'étain*).

Les combinaisons qui résultent de l'action d'un *oxacide* sur un *oxyde* constituent des *sels ;* elles sont désignées par des noms formés de telle

manière, que l'acide détermine le genre, et l'oxyde l'espèce du sel. Ici l'acide doit être toujours nommé le premier, puisqu'un de ces sels décomposé par la pile fournit un acide qui se rend au pôle positif, tandis que l'oxyde se porte au pôle négatif. Toutes les fois que l'acide se termine en *ique*, cette terminaison se change en *ate*, et lorsqu'il est terminé en *eux*, elle se change en *ite*; puis l'on fait suivre le nom de l'acide ainsi transformé du nom de l'oxyde du métal qui a fourni l'oxyde. L'acide sulfurique donne des *sulfates*, l'acide sulfureux des *sulfites*, qui, unis au protoxyde de plomb, par exemple, formeront du sulfate de protoxyde de plomb, du sulfite de protoxyde de plomb. Il en est de même des acides hyposulfurique, hyposulfureux et hypochloreux, qui donnent avec les oxydes des hyposulfates, des hyposulfites et des hypochlorites. Il est bien entendu que l'on conservera à l'oxyde métallique combiné à l'acide le nom que lui donne sa composition : ainsi on dira de l'azotate de protoxyde de plomb, du sulfate de protoxyde de fer, du carbonate de protoxyde de zinc, du sulfate de sesquioxyde de fer, de l'azotate de bioxyde de cuivre. Toutefois pour abréger on dit souvent, à tort, azotate de plomb, sulfate de fer, carbonate de zinc, azotate de cuivre, etc. Ce langage doit être proscrit, parce qu'il n'indique pas au juste la nature du sel : ainsi celui qui se borne à dire sulfate de fer n'exprime pas s'il entend parler du sulfate de protoxyde ou de sesquioxyde.

Si deux ou un plus grand nombre d'équivalents d'oxyde s'unissent avec un équivalent d'acide, on dit alors que le sel est *bibasique, tribasique*, etc. De même, lorsque deux ou un plus grand nombre d'équivalents d'acide sont unis à un équivalent de base, on dit que le sel est *acide*, tandis qu'il est *en général* neutre lorsque les deux corps sont unis à équivalents égaux. Exemples : *phosphate sesquicalcique, azotate quadriplombique*, pour indiquer que l'acide phosphorique est combiné avec un équivalent et demi de protoxyde de calcium, et que l'acide azotique est uni à quatre équivalents de protoxyde de plomb ; et pour les sels acides, *bisulfate sodique, bioxalate, quadroxalate potassique*, pour montrer que deux équivalents d'acide sulfurique sont combinés avec un équivalent de protoxyde de sodium, et que deux ou quatre équivalents d'acide oxalique sont unis avec un équivalent de protoxyde de potassium.

Lorsque deux ou trois sels se combinent entre eux, on donne aux composés les noms de *sels doubles* ou *triples* : l'alun, formé de *sulfate d'alumine* et de *sulfate de potasse*, constitue un sel *double* ; celui qui contient du *sulfate d'alumine*, du *sulfate de potasse* et du *sulfate d'ammoniaque*, constitue un sel *triple*.

Quant aux hydracides, je dirai plus loin que par leur réaction sur les oxydes métalliques, ils donnent naissance à de l'eau et à un composé binaire dont on termine le nom en *ure*, et qui rentre alors dans la catégorie des *chlorures*, des *iodures*, etc.

Les *sulfacides* et les *chloracides* fournissent également des *sels* en se combinant, les premiers avec des *sulfures (sulfo-bases)*, qui jouent en effet le rôle de *base*, et les autres avec des *chlorures ;* on désigne ces sels sous les noms de *sulfosels* et de *chlorosels :* ainsi on dit *sulfocarbonate* de *monosulfure* de *potassium*, pour nommer un sel composé de *sulfure de carbone* (acide sulfocarbonique) et de *monosulfure de potassium* (sulfobase).

Guyton de Morveau eut la gloire de créer cette belle nomenclature, dont l'objet principal est de donner aux composés des noms qui indiquent les éléments qui entrent dans leur composition. Lavoisier, Fourcroy et Berthollet, y firent quelques changements, de concert avec l'auteur.

Dénominations des composés organiques.

Les principes immédiats des végétaux et des animaux étant presque tous formés d'oxygène, d'hydrogène, de carbone, et quelquefois d'azote, il était difficile, pour ne pas dire impossible, de donner à ces principes des noms tirés de leur composition : aussi les désigne-t-on par des mots insignificatifs ou par d'autres qui expriment quelques-unes de leurs qualités, ou bien les substances qui les fournissent : ainsi on dit acides citrique, tartrique, acétique, etc.; sucre, arabine, stéarine, oléine, quinine, fibrine, urée, etc.

CHAPITRE PREMIER.

DES FLUIDES IMPONDÉRÉS.

DU CALORIQUE.

Le *calorique* est un fluide extrêmement subtil, faisant partie constituante de tous les corps, et dont les caractères principaux sont : 1° de se mouvoir sous forme de rayons lorsqu'il est libre ; 2° de produire par son accumulation sur tous les corps une dilatation plus ou moins sensible (1), suivie quelquefois de décomposition ; 3° d'agir par conséquent en sens contraire de l'attraction ; 4° de nous faire éprouver, lorsqu'il est en contact avec nos organes, une sensation particulière, connue sous le nom de *chaleur ;* 5° enfin de déterminer, par sa soustraction, des effets inverses aux précédents, savoir la contraction et le sentiment de froid.

Le calorique, en agissant sur les corps, peut les fondre d'abord sans les altérer (acide borique, borate de soude, hydrate de potasse, etc.), les fondre et les volatiliser (phosphore, soufre, chlorhydrate d'ammoniaque), les volatiliser sans les fondre (arsenic) ; les fondre, les décomposer, et en volatiliser les produits (azotate d'ammoniaque, qui après la fusion se décompose en eau et en protoxyde d'azote ; sulfate de fer, qui se transforme en sesquioxyde de fer, en acide sulfurique, etc.) ; les décomposer sans les fondre (bioxyde de manganèse, qui se partage en un oxyde particulier, Mn^3O^4, et en oxygène) ; enfin le calorique peut unir des corps qui ne peuvent pas se combiner à froid (plomb et soufre, oxygène et hydrogène). Quelquefois la combinaison ne s'effectue qu'à une température déterminée, au delà de laquelle elle est détruite ; ainsi le mercure absorbe l'oxygène à 350° environ, et forme un composé qui perd son oxygène si on le chauffe plus fortement.

(1) Il n'y a qu'un très-petit nombre de corps qui fassent exception.

DE LA LUMIÈRE.

La lumière, comme le calorique, détermine la dilatation et l'échauffement des corps, phénomènes qui depuis longtemps ont conduit les physiciens à admettre qu'elle renferme du calorique; elle opère également la décomposition de certains corps. Les rayons lumineux du soleil, qui sont plus denses que les autres, influent davantage sur la composition des corps; en général, ils tendent à dégager l'oxygène de ceux qui en contiennent: ainsi l'acide azotique concentré est ramené à l'état d'acide hypoazotique, l'or et l'argent sont séparés à l'état métallique des dissolutions salines, etc. La faculté d'éclairer, d'échauffer, et d'agir chimiquement sur les corps, reconnue aux rayons lumineux, fait que l'on s'accorde aujourd'hui à regarder ceux-ci comme formés : 1° de plusieurs rayons lumineux *colorés ;* 2° de rayons *calorifiques obscurs,* susceptibles d'échauffer et de dilater les corps; 3° d'autres rayons *obscurs,* capables de *produire des effets chimiques,* tels que la coloration en violet du chlorure d'argent.

Les rayons *calorifiques obscurs* qui font partie de la lumière sont susceptibles d'échauffer et de dilater les corps; ils sont réfractés par le prisme et produisent un spectre plus allongé que celui que forment les rayons lumineux colorés, parce que ceux-ci sont moins réfrangibles que les autres. Si l'on plonge un thermomètre dans les différentes parties du spectre produit par les rayons calorifiques obscurs, on voit qu'il ne s'échauffe pas dans le rayon violet ni à côté de lui en dehors du spectre, et qu'il s'échauffe beaucoup, au contraire, dans le rayon rouge et surtout à une faible distance de l'extrémité rouge du spectre; dans les parties intermédiaires du spectre, la température est d'autant plus élevée qu'on s'approche davantage de la portion rouge. (Voy., pour plus de détails, la lettre de M. Melloni; *Annales de chimie,* décembre 1831.) Les rayons calorifiques de la lumière du *feu* sont également susceptibles d'être réfractés, condensés et décomposés, de manière à former un spectre de sept couleurs principales; mais ils contiennent moins de calorique que ceux de la lumière du soleil, et *le laissent échapper avec plus de facilité:* en effet, ils ne peuvent traverser une lame de verre sans se combiner avec elle, sans l'échauffer; tandis que les rayons lumineux traversent le verre sans l'échauffer sensiblement, comme l'a prouvé depuis longtemps Mariotte (*Traité des couleurs*).

Quant aux rayons *obscurs* qui font partie de la lumière, qui sont *susceptibles de produire des effets chimiques,* et que M. Draper propose de

nommer *tithoniques*, on sait qu'ils sont également réfractés par le prisme, qu'ils ne produisent point de chaleur, qu'ils ne suivent point des conducteurs métalliques, qu'ils n'ont pas le pouvoir de déterminer la dilatation des corps, et qu'ils se trouvent au delà de la portion violette du spectre solaire; ainsi un papier enduit de chlorure d'argent blanc ne change point de teinte dans le rayon rouge, tandis qu'il noircit beaucoup à l'extrémité externe du rayon violet. A la vérité, quelques expériences tendent à faire croire que la portion rouge du spectre peut également produire un certain nombre d'effets chimiques, en sorte qu'il est des physiciens qui pensent que le côté violet favorise la décomposition ou la réduction de plusieurs corps, tandis que le rouge faciliterait l'oxydation. Mais ces faits ne sont ni assez nombreux ni assez concluants pour que l'on doive adopter encore cette opinion, quoiqu'ils démontrent que les rayons qui tombent aux deux extrémités du spectre ne sont pas de même nature. Il est probable, d'ailleurs, que plusieurs des phénomènes *soi-disant* chimiques développés par la portion rouge du spectre, dépendent uniquement de ce que la température de cette extrémité est plus élevée que dans aucune autre portion du spectre.

DU FLUIDE ÉLECTRIQUE.

La plupart des physiciens admettent, pour expliquer les phénomènes électriques, deux fluides, le *fluide électrique positif* ou *vitré,* et le *fluide électrique négatif* ou *résineux.*

A. Tous les corps de la nature contiendraient à la fois ces deux fluides, qui seraient combinés et se neutraliseraient tellement, qu'au premier abord on ne se douterait pas de leur existence dans les corps.

B. On connaît plusieurs moyens propres à détruire cette combinaison: alors l'un de ces fluides, ou tous les deux à la fois, deviennent sensibles, et l'on voit qu'ils jouissent toujours de la même propriété, savoir celle d'attirer d'abord et de repousser ensuite les corps légers: le fluide vitré attire en outre le fluide résineux et en est attiré, tandis que les fluides du même nom se repoussent.

C. Les moyens dont il s'agit sont: 1° le *frottement :* il suffit de frotter pendant quelques instants un morceau de résine ou de verre pour les rendre électriques, ou pour leur communiquer la propriété d'attirer d'abord et de repousser ensuite les corps légers; 2° la *chaleur :* il est des corps qui, étant chauffés à un degré convenable, s'électrisent, tandis qu'ils ne donnaient aucun signe d'électricité à froid; je citerai la tourmaline; 3° le *contact :* on sait qu'en pressant l'un contre l'autre deux

corps de différente nature, tels que du zinc et du cuivre, l'un d'eux acquiert l'électricité positive, tandis que l'autre devient négatif.

D. Le fluide électrique peut être transmis par certains corps que l'on appelle *conducteurs,* tels que les métaux, les animaux, etc.; d'autres, au contraire, ne lui livrent point passage, et portent le nom d'*idioélectriques,* ou non conducteurs : tels sont les huiles, les résines, le verre, etc. La faculté conductrice du cuivre étant représentée par 100, celle de l'or sera 93, celle de l'argent 73, celle de l'étain 21 ; celles du platine et du potassium seront encore moindres. (Becquerel.)

E. Le fluide électrique élève assez la température de certains corps pour les fondre et les enflammer.

Le fluide électrique joue un très-grand rôle en chimie; c'est un des agents les plus puissants que l'on connaisse pour opérer la décomposition des corps : aussi cette science a-t-elle fait des progrès immenses depuis que son application est devenue plus générale.

Je crois devoir étudier séparément l'influence de l'*étincelle électrique* et celle de la *pile voltaïque* sur la composition et la décomposition des corps.

Influence de l'étincelle électrique sur la composition et la décomposition des corps. — Dans certaines circonstances, l'*étincelle électrique favorise la séparation des éléments des corps composés.* Le gaz ammoniac (1), le gaz acide sulfhydrique (2), les carbures et les phosphures d'hydrogène (3), sont décomposés et réduits à leurs éléments par un courant d'étincelles électriques; il en est de même de l'*eau,* lorsqu'on la soumet à l'action d'un certain nombre d'étincelles. Dans d'autres circonstances, l'*étincelle électrique favorise* la combinaison des corps : ainsi une seule étincelle suffit pour transformer en eau 1 volume de gaz oxygène et 2 volumes de gaz hydrogène, phénomène d'autant plus remarquable, que je viens d'établir la possibilité de décomposer ce fluide par le même agent. Lorsqu'on fait passer un grand nombre d'étincelles à travers un mélange de 100 parties en volume de gaz azote, de 250 de gaz oxygène, et d'une certaine quantité de chaux ou de potasse humides, on obtient de l'acide azotique, et par suite un azotate. Le chlore et l'hydrogène, à volumes égaux, se combinent par l'action de l'étincelle et produisent de l'acide clorhydrique : 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'oxyde de carbone donnent de l'acide carbonique.

(1) Composé d'hydrogène et d'azote.
(2) Composé d'hydrogène et de soufre.
(3) Composés d'hydrogène et de carbone, ou de phosphore.

Influence de la pile électrique sur la décomposition des corps. — J'aurai le plus grand soin de faire connaître par la suite l'action que ces fluides exercent sur les différents corps simples ou composés; mais je puis énoncer d'une manière générale que si, dans un corps *AB*, les molécules de *A* peuvent se constituer dans un état d'électricité positive, et celles de *B* dans un état d'électricité négative, il sera possible de les séparer les unes des autres au moyen de la pile, quelle que soit leur affinité réciproque : en effet, le fluide positif de la pile attirera les molécules négatives de *B*, tandis que les molécules de *A* seront attirées par le fluide négatif.

Je crois devoir appuyer cette proposition d'un certain nombre d'exemples propres à mettre dans tout son jour l'influence de la pile sur la décomposition des corps. 1° *Décomposition de l'eau.* Ce fluide est décomposé par la pile en oxygène qui est attiré par le pôle positif, et en hydrogène qui l'est par le pôle négatif. *Explication.* Puisque l'oxygène est attiré par le pôle positif de la pile, il devra être électro-négatif, et l'hydrogène qui est attiré par le pôle négatif devra être électro-positif. Il faut donc admettre que la décomposition d'une particule d'eau par la pile a lieu, parce que l'affinité qui existe entre l'oxygène et l'hydrogène est vaincue par l'énergie avec laquelle l'oxygène est attiré par le pôle positif et repoussé par le pôle négatif, et par l'énergie avec laquelle l'hydrogène est attiré par le fluide négatif et repoussé par le fluide positif. 2° Les oxydes, les acides et les sels, seront également décomposés par la pile.

Voici, d'après Berzelius, l'ordre suivant lequel on peut ranger les différents corps simples, relativement à l'état d'électricité dans lequel ils se constituent.

Oxygène.	Bore.	Mercure.	Cérium.
Soufre.	Carbone.	Argent.	Thorinium.
Azote.	Antimoine.	Cuivre.	Zirconium.
Fluor.	Tellure.	Urane.	Aluminium.
Chlore.	Tantale.	Bismuth.	Yttrium.
Brome.	Titane.	Étain.	Glucynium.
Iode.	Silicium.	Plomb.	Magnésium.
Sélénium.	Hydrogène.	Cadmium.	Calcium.
Phosphore.	Or.	Cobalt.	Strontium.
Arsenic.	Osmium.	Nickel.	Baryum.
Chrome.	Iridium.	Fer.	Lithium.
Molybdène.	Platine.	Zinc.	Sodium.
Vanadium.	Rhodium.	Manganèse.	Potassium.
Tungstène.	Palladium.		

Le second de ces corps (le soufre) sera *électro-positif* si on le compare au premier, et *électro-négatif* relativement au troisième; ou, d'une manière plus générale, un de ces corps sera électro-positif à l'égard de ceux qui le précèdent, et électro-négatif si on le compare à ceux qui le suivent. *Exemples :* que l'on décompose par la pile un corps formé d'oxygène et d'azote, l'oxygène se portera au pôle positif, comme électro-négatif, et l'azote au pôle négatif, parce qu'il est électro-positif. Si la pile agit sur un corps composé d'azote et d'hydrogène, l'azote se portera vers le pôle positif comme électro-négatif, et l'hydrogène vers le pôle négatif, parce qu'il est électro-positif dans ce cas.

Berzelius a fait voir que les composés d'*oxygène* et d'un des corps suivants, *soufre, azote, chlore, brome, iode, sélénium, phosphore, arsenic, molybdène, chrome, tungstène, bore, carbone, antimoine, tellure, tantale, titane, silicium* et *hydrogène*, sont électro-négatifs par rapport aux composés d'oxygène et d'un des autres corps simples. Ainsi, admettons que l'acide sulfurique (formé d'oxygène et de soufre) soit combiné avec la chaux (composée d'oxygène et de calcium); si on soumet à l'action de la pile le composé d'acide sulfurique et de chaux, l'acide se portera vers le pôle positif, comme électro-négatif, et la chaux vers le pôle négatif, en sa qualité de corps électro-positif. Un acide, dit cet auteur, lorsqu'il cherche à généraliser la proposition, est toujours électro-négatif, par rapport à l'oxyde avec lequel il est uni, qui est au contraire électro-positif.

Lois concernant la décomposition des corps par le fluide électrique. — M. Faraday a établi que lorsqu'un même courant électrique traverse successivement plusieurs corps différents pouvant se décomposer sous son influence, *les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux* sont entre eux *comme les équivalents chimiques de ces éléments.* Ainsi, lorsque les pôles d'une pile plongent dans deux appareils contenant l'un du *chlorure de plomb* fondu, l'autre du *chlorure d'argent* également fondu et mis en communication par un corps conducteur, le chlore sera transporté dans chaque appareil du côté du pôle positif, parce qu'il est électro-négatif comparé au plomb et à l'argent, tandis que ces deux métaux se rendront au pôle négatif. *Le rapport entre le poids du plomb et le poids de l'argent sera précisément celui qui existe entre l'équivalent du plomb et celui de l'argent.*

M. Edmond Becquerel, dans un mémoire intitulé *des Lois qui président à la décomposition électro-chimique des corps,* s'exprime ainsi : «Lorsqu'une combinaison binaire ou ternaire est soumise à l'action décomposante de l'électricité, et qu'elle est décomposée, *la décomposition se*

fait toujours à proportions définies ; de telle sorte que pour *un* équivalent d'électricité employé (1), *un* équivalent de l'élément électro-négatif, ou du moins du composé qui joue le rôle d'acide dans la combinaison, se porte au pôle positif, et la quantité correspondante de l'élément électro-positif, ou qui joue le rôle de base, se porte au pôle négatif. »

S'il faut *un* équivalent d'électricité pour décomposer *un* équivalent d'une combinaison quelconque, rapportée à un équivalent d'acide, on peut admettre que si les deux éléments électro positif et électro-négatif qui forment la combinaison sont séparés et viennent à se recombiner ensemble, par leur réaction chimique, ils dégagent exactement un équivalent d'électricité. De là, en se reportant à la loi énoncée plus haut, on déduit les conclusions suivantes.

1° Lorsqu'un équivalent d'un corps, soit simple, soit composé, se combine avec un ou plusieurs équivalents d'un autre corps, si le premier joue le rôle d'élément électro-négatif ou d'acide dans la combinaison, le dégagement d'électricité qui résulte de leur action chimique est tel, qu'il se produit toujours un équivalent d'électricité.

2° Si un équivalent d'un corps tel que l'oxygène s'est déjà combiné avec un autre qui joue le rôle de base, et que la combinaison s'unisse de nouveau avec l'équivalent du premier corps, c'est-à-dire d'oxygène, pour former un sel de bioxyde, il se dégage encore, lors de cette deuxième réaction, *un* équivalent d'électricité comme précédemment. Ainsi la quantité d'électricité dégagée ne dépend que du corps qui joue le rôle d'acide dans la combinaison. (*Ann. de ch. et de phys.*, juin et juillet 1844.)

Influence de la pile sur la composition des corps. — Après avoir examinéles phénomènes relatifs à la *décomposition* des corps par la pile, je dois étudier ceux qui ont pour objet les *combinaisons* qu'elle est susceptible d'opérer. Que l'on introduise de l'argent dans de l'eau, et qu'on le fasse communiquer avec le pôle positif d'une pile en activité, il s'oxydera, tandis que l'eau seule ne l'altère point. Le tellure, qui n'exerce point d'action sur ce liquide, se transformera en hydrure si on le met dans l'eau et qu'on le fasse communiquer avec le pôle négatif d'une pile, etc. (Voy., pour plus de détails, l'article *Attraction* du *Dictionnaire des sciences naturelles.*)

Mais quel est le rôle que peut jouer le fluide électrique dans les diverses

(1) On appelle équivalent d'électricité la quantité d'électricité sous forme de courant qui décompose un équivalent d'eau.

combinaisons et décompositions chimiques? Cette question, étant sans contredit une des plus importantes de la théorie moderne, mérite d'être approfondie. Je ferai remarquer : 1° que lorsque les fluides électriques positif et négatif se combinent, il y a production de chaleur et de lumière; or, dans la plupart des combinaisons chimiques, il y a aussi dégagement de chaleur; dans quelques cas même, il se dégage de la lumière; 2° que tous les corps composés, soumis à l'influence simultanée des deux fluides à l'aide de la pile électrique, par exemple, sont décomposés; 3° qu'au moment où la combinaison s'opère, il y a dégagement d'électricité. Ce dernier fait est prouvé par les expériences suivantes de M. Becquerel.

A. Dès que la potasse ou la soude touchent un acide, il y a un courant électrique énergique; l'acide s'enveloppe d'électricité vitrée, et l'alcali d'électricité résineuse. Il en est de même lorsqu'on substitue à la potasse ou à la soude un métal sur lequel l'acide puisse exercer une action; il est probable, pour ne pas dire certain, que l'électricité que fournit la pile provient surtout de l'action chimique qu'exerce l'acide azotique qu'on emploie sur le cuivre et le zinc qui constituent cette pile. *B.* On observe un courant électrique, moins fort à la vérité, lorsqu'on opère la combinaison d'un alcali et d'un oxyde métallique, par exemple lorsqu'on fait agir la potasse sur les oxydes de zinc et de plomb. *C.* On remarque des phénomènes analogues quand on fait naître des précipités dans une dissolution, pourvu toutefois que ces précipités ne soient pas le résultat d'une double décomposition : ainsi le courant électrique est sensible lorsqu'on verse de la potasse caustique dans du sulfate de magnésie dissous (il se précipite alors de la magnésie); tandis qu'il est impossible de l'apprécier quand on décompose le sulfate de soude neutre par l'azotate de baryte. (*Ann. de ch. et de phys.*, t. XXIII et XXIV.)

Il s'agit maintenant d'examiner s'il ne serait pas possible d'expliquer toutes ces réactions, à l'aide des seules forces électriques, sans le concours de l'affinité, comme l'a proposé Ampère. Les phénomènes qu'il faut expliquer pendant les *combinaisons* sont le dégagement de calorique et d'électricité, et quelquefois de lumière, ainsi que la stabilité des combinaisons, c'est-à-dire comment il se fait que des molécules constituantes de diverse nature restent combinées tant que l'on ne fait pas intervenir de nouvelles forces.

Théorie d'Ampère. Chaque molécule constituante a une électricité qui lui est propre et dont elle ne peut jamais se séparer; donc cette molécule, que je supposerai électrisée *positivement*, ne pourra jamais exister dans une atmosphère de fluide *neutre* sans décomposer en partie celui-ci, sans

en attirer le fluide *négatif*, qui formera autour de la molécule une atmosphère négative. Une molécule constituante électrisée *négativement*, placée dans les mêmes conditions, se trouvera enveloppée d'une atmosphère *positive*. Supposons maintenant que ces deux molécules viennent à se rapprocher, les deux atmosphères de noms contraires se combineront et reproduiront du fluide naturel. Si les deux molécules sont l'une et l'autre fortement électrisées, les atmosphères qui les entourent seront elles-mêmes très-étendues et très-denses, et leur combinaison produira non-seulement de la chaleur, mais encore de la lumière. Ces deux atmosphères étant détruites, ou du moins l'une d'elles, les molécules constituantes resteront combinées, puisqu'elles ont conservé leurs électricités propres; d'où il suit que dans toute combinaison chimique il faudrait admettre deux mouvements attractifs, celui des deux atmosphères électriques de noms contraires et celui des molécules constituantes : le premier est un phénomène transitoire ; l'autre est permanent.

Mais en adoptant cette hypothèse, comment concevoir le dégagement d'électricité qui se manifeste constamment pendant les réactions chimiques ; comment se fait-il que les deux atmosphères en se combinant ne se détruisent pas complétement, puisqu'elles forment du fluide neutre, et pourquoi y a-t-il dispersion sensible de fluide électrique? M. Dumas, à qui j'ai emprunté tout ce qui se rapporte à la théorie d'Ampère, dit à ce sujet : «Pour concevoir comment il se fait qu'on observe toujours un dégagement considérable d'électricité en pareil cas, il faut se reporter aux circonstances mêmes de l'expérience : elle se réduit en général à opérer la combinaison de deux corps dans un vase où l'on fait plonger les deux extrémités d'un galvanomètre ; les fils métalliques du galvanomètre offrent donc à l'électricité un passage facile, et c'est en cela que consiste toute l'explication du phénomène. Concevons, en effet, deux molécules électrisées en sens inverse et placées aux deux extrémités d'un arc métallique : tant qu'elles seront éloignées, leurs atmosphères resteront en place ; mais si on les rapproche suffisamment pour que la combinaison s'effectue, les atmosphères se combinant tout à coup, les molécules mises à nu pourront emprunter au fil une portion de son électricité, et il s'établira dans ce fil un courant électrique qui durera jusqu'à ce que les molécules soient combinées. Il est évident que la molécule vitrée prendra du fluide négatif du fil, et que la molécule résineuse lui empruntera au contraire du fluide positif.»

Si les phénomènes que l'on observe pendant la *combinaison* des corps s'expliquent facilement à l'aide des forces électriques, il est encore plus

aisé de se rendre compte de ceux qui accompagnent les décompositions, en admettant que la pile électrique restitue aux molécules constituantes *A* et *B*, d'un composé *AB*, les atmosphères électriques dont ces molécules doivent être toujours enveloppées lorsqu'elles sont libres. (Voy., pour mieux comprendre ce qui se rapporte à l'influence décomposante de la pile, la page 30.)

Deux objections ont surtout été faites à la théorie d'Ampère. On a dit : 1° Si chaque molécule constituante est animée d'une électricité qui est positive, et toujours la même pour telle molécule et négative pour telle autre, comment se fait-il que le chlore, l'iode, le brome, etc., que vous regardez comme étant électrisés *positivement* lorsqu'on les compare à l'oxygène, soient considérés comme étant électrisés *négativement* quand on les compare à l'hydrogène et à tous les corps qui sont placés au-dessous d'eux dans l'échelle électrique (v. p. 30)? A cela Ampère répond que l'on peut envisager tous les corps comme renfermant la *même espèce* d'électricité (dans lequel cas, on n'admettrait qu'un seul fluide électrique), seulement celui-ci en contiendrait plus que celui-là ; dès lors, en supposant que l'électricité de la surface de la terre fût représentée par l'*unité*, on aurait des molécules plus électrisées et d'autres moins électrisées que cette unité; tel corps aurait la moitié de cette unité, tel autre le tiers, le quart, le cinquième, le sixième, etc.; tel autre en renfermerait une, deux, trois, quatre fois, etc., autant que l'unité de convention. On voit que cette hypothèse répondrait suffisamment à l'objection. 2° Si l'affinité dépend exclusivement de l'état électrique, l'oxygène, qui est le corps le plus électro-négatif, devrait avoir d'autant plus d'affinité pour les autres corps simples, que ceux-ci seraient plus électro-positifs; c'est pourtant ce qui n'a pas toujours lieu : ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, l'affinité de l'oxygène pour le calcium est moins grande que celle qui existe entre le chlore et le calcium, puisque le chlore chasse l'oxygène de l'oxyde de calcium et prend sa place ; et pourtant le chlore est moins électro-négatif que l'oxygène. Il faut l'avouer, cette objection est restée sans réponse *satisfaisante,* car je ne pense pas que l'on puisse considérer comme telle celle qui ferait dépendre ce phénomène du nombre des molécules, ou pour mieux dire des quantités absolues du fluide électrique, dont les molécules constituantes du chlore et de l'oxygène seraient animées ; aussi suis-je obligé d'admettre que les forces électriques n'influent pas seules sur les réactions chimiques, quoiqu'elles jouent un très-grand rôle, et que, dans certains cas du moins, plusieurs autres circonstances, telles que la nature même des molécules constituantes, leur nombre, leur position relative, etc., impriment à ces réactions

des modifications plus ou moins importantes et encore inconnues.

Le fluide électrique est rangé parmi les excitants. On s'en est servi avec avantage dans un très-grand nombre de cas, comme dans certaines paralysies, dans le rhumatisme simple et goutteux, dans la surdité qui n'est pas de naissance, dans l'amaurose, dans la suppression des règles, etc. Il faut pourtant convenir que son emploi n'a été suivi d'aucun succès chez plusieurs individus atteints de ces diverses maladies. Les observations relatives à l'usage médical de cet agent ne sont pas assez nombreuses pour qu'il soit permis de déterminer les cas où il faut s'en servir. Le fluide électrique peut être communiqué au corps, au moyen du bain, par les pointes, par frictions à travers la flanelle, par décharge de la machine électrique, par la bouteille de Leyde, et par la pile.

CHAPITRE II.

DES CORPS SIMPLES PONDÉRABLES.

Les corps simples pondérables sont distingués en corps simples *non métalliques*, improprement désignés sous le nom de *métalloïdes*, et en corps *métalliques* ou *métaux*.

ARTICLE PREMIER.

DES CORPS SIMPLES NON MÉTALLIQUES.

Les caractères de ces corps sont de n'être pas en général conducteurs de l'électricité ni de la chaleur, d'appartenir tous à la série des corps électro-négatifs par rapport aux métaux, et de gagner par conséquent le pôle positif lorsqu'on les sépare par la pile des métaux avec lesquels ils pouvaient être unis, de n'avoir pas en *général* cet éclat, ce poli que l'on est accoutumé à voir aux métaux, et en outre, comme caractère essentiel, de ne pouvoir, en s'unissant à l'oxygène, produire des oxydes susceptibles de s'unir aux acides pour former des sels; loin de là, ils donnent naissance à des composés neutres ou acides.

Pour faciliter l'étude des corps non métalliques, je les classerai dans les quatre catégories suivantes, formant chacune une famille naturelle :

1re	2e	3e	4e
Oxygène.	Bore.	Fluor.	Phosphore.
Soufre.	Silicium.	Chlore.	Arsenic.
Sélénium.	Carbone.	Brome.	Azote.
Tellure.	Hydrogène.	Iode.	

DE L'OXYGÈNE. O. Équivalent = 100.

(De ὀξὺς, aigre, et γεννάω, j'engendre.)

L'*oxygène* est, de tous les corps simples, le plus universellement répandu dans la nature, à l'état libre ou de combinaison.

Gaz oxygène. —Il est *permanent*, incolore, inodore, insipide, d'une densité de 1,10563 ; il est le plus électro-négatif de tous les corps.

Caractères distinctifs. 1° Si l'on plonge une allumette présentant un point en ignition dans une éprouvette remplie d'oxygène, elle se rallume tout à coup et brûle avec une flamme bien plus brillante que dans l'air. Il en est de même pour tous les corps susceptibles de se combiner avec lui : ainsi du fer, du charbon, du phosphore, dont un point seulement de la surface serait porté à la température rouge, plongés dans un vase contenant de l'oxygène, y brûleraient avec rapidité, en répandant une lumière des plus vives. 2° Il est sans action sur la teinture de tournesol et sur l'eau de chaux ; 3° il est peu soluble dans l'eau ; 4° un mélange de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène, soumis dans un eudiomètre, à l'action de l'étincelle électrique, ne donne que de l'eau ; 5° il colore en jaune orangé le gaz bioxyde d'azote, qu'il transforme en acide hypo-azotique. Ces trois derniers caractères permettent de distinguer le gaz oxygène du gaz protoxyde d'azote.

Poids de l'équivalent. Ainsi que je l'ai dit (page 18), son équivalent est représenté par 100, pris comme terme de comparaison, pour déterminer celui des autres corps simples.

Sa découverte est due à Priestley, à Scheele et à Lavoisier, qui l'obtinrent presque en même temps, en 1774 ; mais Lavoisier en reconnut les principales propriétés, qui depuis sont devenues la base de la chimie moderne.

Usages. Il jouit seul, pourvu qu'il soit mêlé à quatre cinquièmes environ de son volume d'azote, de la propriété d'entretenir la vie des animaux et des végétaux ; il fournit l'aliment nécessaire à la combustion dans nos cheminées et dans nos fourneaux. Il a encore des usages excessivement nombreux, dont je parlerai à mesure que je ferai l'histoire des corps avec lesquels on le combine.

Action sur l'économie animale. Il doit être considéré comme un excitant. Lors de sa découverte, plusieurs médecins conçurent l'espoir de diminuer l'intensité des symptômes de la phthisie pulmonaire en le faisant respirer ; mais il détermina une excitation telle de la membrane muqueuse des poumons, qu'on fut obligé d'y renoncer. Il paraît agir avantageusement dans l'asthme humide, dans la chlorose, dans les affections scrofuleuses, les empâtements du bas-ventre, dans certaines affections lentes des poumons et des viscères abdominaux, dans le commencement du rachitis, le scorbut, mais principalement dans l'asphyxie par défaut d'air, et dans l'empoisonnement par les gaz toxiques.

Extraction. On peut obtenir le gaz oxygène par plusieurs procédés.

Je décrirai les deux qui sont le plus généralement employés. Ils sont fondés sur la propriété que possèdent certaines combinaisons de l'oxygène avec d'autres corps, d'être détruites par l'action de la chaleur. Ainsi l'on introduit quelques grammes de chlorate de potasse (1) desséché dans une petite cornue de verre *C*, d'une capacité double du volume de la substance (voy. pl. 1re, fig. 1re); on adapte à son col, au moyen d'un bouchon, un tube recourbé *T*, propre à recueillir le gaz, et qui se rend sous une cloche remplie d'eau *M*. On chauffe graduellement jusqu'au delà de 400°; à une température inférieure, on n'obtiendrait pas tout l'oxygène contenu dans le sel. L'air de l'appareil d'abord se dilate, se dégage; le sel fond, se décompose, et l'on peut recueillir alors l'oxygène, qui sort de cette masse en produisant un bouillonnement servant à régler la marche de l'opération. Dans cette réaction, le chlorate de potasse laisse dégager tout l'oxygène par l'action de la chaleur, et il reste dans la cornue une matière blanche qui n'est plus que du chlorure de potassium.

$$\underset{\text{Acide chlorique.}}{\underline{Cl\,O^5}},\ \underset{\text{Potasse.}}{\underline{K\,O}} = \underset{\text{Chlorure de potassium.}}{\underline{K\,Cl}},\ \underset{\text{Oxygène.}}{\underline{O^6}}$$

100 grammes de chlorate de potasse fournissent 39gr,16 d'oxygène. On facilite la décomposition de ce chlorate en le mélangeant avec une petite quantité de platine divisé, de bioxyde de cuivre ou de bioxyde de manganèse, sans que l'on sache comment ces corps agissent.

L'autre procédé consiste à substituer à la cornue de verre du précédent appareil une cornue de grès, dans laquelle on introduit 150 grammes de bioxyde de manganèse purifié. Alors on chauffe graduellement jusqu'au rouge : à cette température, l'oxyde perd le tiers de son oxygène, qui se dégage et vient se rendre dans les cloches disposées pour le recevoir. Cette quantité de bioxyde de manganèse peut fournir 3 ou 4 litres d'oxygène. Il reste dans la cornue un oxyde rougeâtre = $Mn\,O^4$. Voici la réaction

$$3\,Mn\,O^2 \text{ qui contiennent 6 équivalents d'oxygène} = Mn\,O^4 + O^2.$$

100 grammes de bioxyde renferment 63,36 de manganèse et 36,64 d'oxygène. Il se dégage 12 grammes, 22 d'oxygène, et il reste dans la cornue 87 grammes, 78 d'oxyde rougeâtre, contenant 63,36 de manganèse et

(1) Acide chlorique = $Cl\,O^5$ et potasse = $K\,O$.

21,42 d'oxygène. Si, au lieu de chauffer le bioxyde de manganèse seul, on fait bouillir dans un matras ce bioxyde avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient la *moitié* de l'oxygène de ce bioxyde, et il reste dans le matras du sulfate de *protoxyde* de manganèse.

Tous les composés oxygénés susceptibles d'être décomposés par l'action de la chaleur pourront fournir de l'oxygène en les plaçant dans les conditions que je viens d'indiquer : tels sont entre autres les oxydes d'argent, de mercure, l'azotate de potasse, etc.

L'eau contenant toujours une certaine quantité d'un mélange de gaz oxygène et d'azote, il en résulte, si l'on reçoit le gaz oxygène sous des cloches pleines d'eau, comme cela se pratique habituellement, que cet oxygène est toujours mêlé d'un peu d'azote ; il importe donc, pour avoir l'oxygène pur, de le recueillir sous le mercure. Cette remarque s'étend à l'extraction de tous les gaz recueillis sur l'eau.

DU SOUFRE. S. Équivalent = 200.

Le soufre est une substance très-répandue dans la nature ; il existe à l'état natif, principalement aux environs des volcans ; tantôt il est cristallisé, tantôt il est en masses ou en poussière fine ; on le trouve combiné avec des métaux, comme dans les pyrites de fer, de cuivre, etc. ; il fait partie des sulfates de chaux (plâtre), de magnésie (sel d'Epsom), et de tous les autres sulfates, sels excessivement communs ; enfin il entre dans la composition de certaines substances animales, de quelques huiles essentielles et de quelques eaux minérales.

Le soufre est un corps solide, d'une belle couleur jaune-citron, affectant deux formes différentes incompatibles, qui sont tantôt l'octaèdre allongé à base rhomboïdale, tantôt le prisme oblique à base rhomboïdale, selon les moyens employés pour le faire cristalliser. Il est insipide, pouvant acquérir une légère odeur par le frottement, très-friable ; sa cassure est luisante ; sa densité est de 2,087. Il est si mauvais conducteur de l'électricité et de la chaleur, qu'il suffit d'en tenir un bâton dans la main pendant quelques instants pour qu'il fasse entendre un craquement dû à l'inégale dilatation que subissent ses parties par la chaleur de la main, qui quelquefois suffit même pour le briser.

Lorsqu'on le soumet peu à peu à l'action de la chaleur, il fond à 110° c. A cette température, il est très-fluide et conserve sa couleur jaune jusqu'à 140°. Mais pousse-t-on la chaleur jusque vers 160°, il commence à s'épaissir, devient rougeâtre, et si l'on chauffe encore davantage, jusque entre 220° et 260°, il devient brun et acquiert une consistance telle qu'on

peut renverser le vase qui le contient sans que la masse change même de place; si on continue à le chauffer, il reprend quelque fluidité. Enfin vers 460°, il entre en ébullition et se volatilise. Si le soufre présente, comme on le voit, une anomalie bien remarquable dans les modifications que lui fait subir la chaleur, les phénomènes qu'il produit par un refroidissement brusque, lorsqu'il se trouve à l'un de ces différents états, ne sont pas moins remarquables. En effet, si le soufre fondu à la température de 110°, et d'une liquidité parfaite, est projeté dans l'eau froide, il se solidifie tout à coup, devient friable, et conserve sa couleur propre; mais si on le porte de 220° à 240°, qu'on le projette de même dans l'eau froide, lorsqu'il est par conséquent en fusion visqueuse, il est mou, transparent et de couleur rougeâtre. Il peut s'étirer en fils fins et élastiques; il ne devient dur qu'au bout de quelque temps. Il y a donc un rapport constant entre la température à laquelle s'opère la trempe et l'altération que le soufre en éprouve.

Lorsque le soufre a été fondu dans un creuset et qu'il s'y est refroidi lentement, les molécules, obéissant à la force de cohésion qui leur est propre, se rapprochent; il se forme alors à l'extérieur de la masse fondue une sorte de croûte, tandis que la partie intérieure, encore liquide, cristallise peu à peu. Si l'on crève alors cette pellicule, et que l'on fasse écouler la partie encore liquide, on isolera toute la portion qui en se solidifiant la première aura cristallisé, et l'on aura des cristaux qui auront la forme d'aiguilles prismatiques. Si, au contraire, on fait dissoudre du soufre dans du sulfure de carbone, et qu'on laisse évaporer le liquide lentement, on obtiendra encore des cristaux, mais qui auront la forme d'octaèdres allongés.

La *lumière* qui traverse les cristaux de soufre éprouve une double réfraction. Lorsqu'on le frotte, il devient *électro-négatif*. Il est *électro-positif* par rapport à l'oxygène, et *électro-négatif* par rapport à l'azote. (Voy. p. 30.)

Le *gaz oxygène* n'exerce sur le soufre aucune action marquée à la température ordinaire; mais il se combine avec lui si on le chauffe. Si l'on introduit un morceau de soufre qui présente un point en ignition dans une éprouvette à pied remplie de ce gaz, il l'absorbe avec dégagement de calorique et d'une lumière blanche bleuâtre, et passe à l'état de gaz acide sulfureux, facile à reconnaître à son odeur piquante, qui est la même que celle du soufre qui brûle à l'air. Il se produit aussi une très-petite quantité d'acide sulfurique.

On peut obtenir, par des moyens directs ou indirects, sept composés d'oxygène et de soufre, qui sont tous acides.

Caractères distinctifs du soufre. 1° Ses propriétés physiques ; 2° lorsqu'il brûle au contact de l'air ou du gaz oxygène, il se forme du gaz acide sulfureux, reconnaissable à son odeur.

Usages. Le soufre fait partie constituante de la poudre à canon ; on l'emploie pour soufrer les allumettes, et pour préparer les acides sulfureux et sulfurique, dont on fait une grande consommation dans les arts. Le soufre est un excitant général qui paraît agir particulièrement sur les fonctions du système exhalant. Il est utile dans certains cas d'engorgements scrofuleux, d'œdème, de catarrhes, de paralysie produite par les vapeurs mercurielles ou saturnines ; on l'emploie surtout avec succès dans le traitement de la gale, des dartres, de la teigne : on l'applique sous forme d'onguent préparé avec de la graisse de porc ou avec du cérat ; quelquefois aussi, pour guérir la gale, on se sert d'un liniment fait avec parties égales de soufre et de chaux vive, parfaitement triturés et incorporés dans de l'huile d'olives ou d'amandes douces. Administré à l'intérieur, le soufre est regardé comme purgatif, à la dose de 4 à 12 grammes ; mais à petites doses, on doit le considérer comme excitant, spécialement dans les affections chroniques du poumon et des viscères abdominaux. On le fait prendre avec des extraits, ou bien sous forme de bols, de pastilles, d'électuaires, ou en suspension dans du lait ; la dose est de 50 centigrammes à 4 grammes par jour. On l'emploie aussi sous forme de *baumes*, qui ne sont autre chose que des huiles essentielles tenant du soufre en dissolution : ainsi on donne de 20 à 24 gouttes de *baume de soufre térébenthiné*, de *baume de soufre anisé*, de *baume de soufre succiné ;* enfin les fameuses pilules de Morton, si souvent employées par cet auteur dans la phthisie pituitaire, et qui ne paraissent réussir que dans les catarrhes chroniques, contiennent du baume de soufre anisé.

Extraction. On retire le soufre des matières terreuses auxquelles il est mélangé, ou en décomposant par la chaleur les sulfures naturels de fer ou de cuivre. 1° Le minerai, tel qu'on l'extrait des solfatares de Sicile, subit une première opération sur les lieux mêmes, qui consiste à le faire fondre dans de grandes chaudières, à le maintenir ainsi fondu pendant quelque temps, afin de laisser déposer les matières terreuses, et à décanter le soufre, qui est mis à refroidir dans des fosses en pierre ; en cet état il porte le nom de soufre brut en masse. Pour le purifier et pour obtenir le soufre sublimé ou en canon, on procède à la distillation du soufre brut. L'appareil dont on se sert se compose d'une première chaudière dans laquelle le soufre est mis en fusion, afin d'en dégager à l'air libre tous les gaz hydrogénés qu'il pourrait contenir, et au fond

de laquelle se déposent, en vertu de leur pesanteur, la plus grande quantité des matières terreuses qu'il pourrait encore retenir. Le soufre ainsi liquéfié s'écoule, par un robinet situé un peu au-dessus du fond de cette chaudière, dans un cylindre placé horizontalement sur un fourneau, et porté à une température excédant un peu 400°; l'extrémité postérieure du cylindre, courbée en forme d'S, débouche dans une chambre où la vapeur arrive. Si cette chambre est grande, et que le travail soit suspendu pendant la nuit, toute la vapeur est immédiatement condensée et se dépose sous forme d'une poudre très-fine qui porte le nom de *fleurs de soufre* (soufre sublimé); cette fleur contient constamment de l'acide sulfureux, et souvent de l'acide sulfurique; pour la purifier, il faut la laver avec de l'eau chaude et la faire sécher à une douce chaleur. Dans le cas, au contraire, où la chambre est assez petite pour que les parois s'échauffent assez rapidement, et que le travail soit continué jour et nuit, la vapeur de soufre n'étant plus ramenée qu'à l'état liquide, on peut couler ainsi le soufre dans des moules de bois qui lui donnent la forme de bâtons coniques; c'est alors du soufre en canon.

2° L'extraction du soufre des sulfures métalliques s'opère en soumettant ceux-ci à l'action de la chaleur dans des cylindres de grès, et en recevant le soufre qui s'en dégage dans des pots contenant de l'eau. On recueille aussi celui qui se dégage pendant le grillage de ces minerais à l'air libre, et qui se dépose autour des monceaux où l'opération s'effectue. Ce soufre a une couleur verte, due à un ecertaine quantité de sulfure de fer qui a été entraîné pendant la distillation; on le purifie en le faisant fondre et en le laissant refroidir lentement dans des tonneaux: le sulfure de fer se dépose; on prend la partie supérieure, et on la soumet à une dernière distillation.

DU SÉLÉNIUM. Se. Équivalent = 491.

Le sélénium a été découvert, à la fin de 1816, par Berzelius; il a déjà été trouvé: 1° dans le soufre de Fahlun et de Lipari, où il existe en très-petite quantité; 2° dans l'*eukairite*; 3° associé au plomb, au mercure, au cobalt, au cuivre, et à l'état de séléniure de potassium, dans le duché d'Anhalt-Bernburg. Son nom a été dérivé de *selen*, la lune, pour rappeler son analogie avec le *tellure* (dérivé de *tellus, telluris*, la terre).

Le sélénium, refroidi après avoir été fondu, est solide, brillant, et d'une couleur brune; sa cassure est vitreuse et couleur de plomb; sa poudre est d'un rouge foncé; il n'est point dur, le couteau le raye aisé-

ment; il est fragile : sa densité est de 4,28 s'il est vitreux, et de 4,80 s'il est granuleux et qu'il ait été refroidi lentement. Il est mauvais conducteur du calorique et de l'électricité.

Soumis à l'action du *feu* dans des vaisseaux fermés, il fond à 100°: ainsi fondu, si on le laisse refroidir, il reste mou pendant un certain temps et peut se pétrir entre les doigts ou se tirer en longs fils; si on le chauffe presque jusqu'au rouge, il bout et peut être distillé à environ 700° c. (Sacc). La vapeur, condensée contre des corps froids, donne une poudre rouge cinabre, très-inflammable, se transformant, par la combustion, en acide sélénieux.

Lorsqu'on projette sur un charbon incandescent du sélénium, il brûle avec une flamme bleuâtre, et répand une fumée rouge due à la condensation des vapeurs qui ont échappé à la combustion; dans ce cas, une partie du sélénium passe à l'état d'acide sélénieux, et une autre se change en un composé gazeux encore mal connu, qui exhale une odeur fétide de *raifort*, et que l'on a désigné sous le nom d'oxyde de sélénium. D'après Sacc, le sélénium chauffé dans l'air ou dans l'oxygène *parfaitement* secs n'y répand aucune odeur, et ne s'enflamme pas.

Le *soufre* peut s'unir directement avec le sélénium et donner un sulfure d'une couleur orange foncée, très-fusible, et soluble dans la potasse et la soude; il est formé de 100 parties de *sélénium* et de 60,75 de *soufre*.

L'acide sulfurique dissout le sélénium et acquiert une couleur verte; l'eau le précipite de cette dissolution sous forme d'une poudre rouge.

Caractères distinctifs du sélénium. 1° Ses propriétés physiques; 2° l'odeur qu'il répand lorsqu'on le met sur les charbons ardents; 3° son action sur l'acide sulfurique.

Le sélénium est sans usages.

Extraction. On retire le sélénium de la galène sélénifère de Falhun, en la grillant dans des fours où le sélénium se sublime avec le soufre; mais il faut faire en sorte que, pendant le grillage, l'air ait assez d'accès pour brûler la totalité ou au moins la presque totalité du soufre. Il y a encore beaucoup d'autres méthodes à l'aide desquelles on se procure le sélénium, mais qui sont peu employées en grand et qu'il serait trop long de décrire.

DU TELLURE. Te. Équivalent = 806,5.

Le tellure fut découvert en 1782 par Muller, dans un minerai d'or de Transylvanie. Il existe à l'état natif et en combinaison avec l'or, l'argent, le fer et le plomb; on l'a trouvé aussi combiné au bismuth, à Schemnitz en Hongrie.

Il est d'un blanc argentin et très-brillant; sa cassure est lamelleuse comme celle de l'antimoine; sa densité est de 6,26.

Chauffé à l'abri de l'air, il fond au-dessous de la chaleur rouge et se volatilise entièrement; mais au contact de l'*oxygène* ou de l'air, il brûle avec une flamme d'un bleu verdâtre; il forme avec l'oxygène deux composés, l'acide tellureux (oxyde de tellure) $Te\ O^2$, et l'acide tellurique $Te\ O^3$.

L'*hydrogène* se combine avec le tellure, et donne un produit qui présente beaucoup d'analogie avec l'acide sulfhydrique.

Le *chlore* s'unit directement avec lui avec dégagement de chaleur et de lumière; il se dissout dans l'acide sulfurique sans s'oxyder, et la liqueur offre une belle couleur rouge purpurine.

Caractères distinctifs du tellure. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action à chaud sur le gaz oxygène ou sur l'air; 3° sa dissolution dans l'acide sulfurique.

Il n'a aucun usage.

Extraction. On l'obtient facilement en chauffant jusqu'au rouge le minerai de Schemnitz débarrassé de sa gangue, avec un poids égal au sien de carbonate de potasse et de charbon. On traite la masse par l'eau qui dissout du tellurure de potassium, et acquiert une couleur rouge vineuse, tandis que le bismuth et l'excès de charbon ne sont pas dissous. La liqueur abandonnée à l'air laisse déposer du tellure, que l'on purifie par des lavages à l'acide et par la distillation.

DU BORE. Bo. Équivalent = 136,15.

Le bore est un corps simple qui ne se trouve jamais pur dans la nature, mais qui fait partie de trois composés naturels, savoir: de l'acide borique (boracique), du borax (borate de soude), et du borate de magnésie.

Il est solide, pulvérulent, très-friable, insipide, inodore, d'un brun verdâtre, et plus pesant que l'eau.

Chauffé jusqu'au rouge blanc, il se racornit, devient plus foncé et plus dense. Il est *électro-positif* par rapport à l'oxygène (voy. p. 30).

Lorsqu'on le met en contact avec le *gaz oxygène*, à la température ordinaire, il n'éprouve aucune altération; mais si on le chauffe jusque un peu au-dessous de la chaleur rouge, il se combine avec ce gaz, et forme de l'acide borique qui entre en fusion en dégageant une grande quantité de calorique et de lumière. Le *soufre* en vapeur peut se combiner avec le bore chauffé au rouge blanc.

Caractères distinctifs du bore. 1° Ses propriétés physiques ; 2° son action sur l'oxygène ou sur l'air, à une température élevée.

Extraction. On introduit dans un tube de cuivre parties égales de potassium coupé en fragments, et d'acide borique vitrifié et pulvérisé (composé d'oxygène et de bore) ; on dispose le mélange de manière qu'il y ait successivement une couche de métal et une autre d'acide; on ferme le tube avec un bouchon de liége auquel on a pratiqué une légère fissure pour donner issue à l'air, et on le fait rougir. Le potassium décompose une partie de l'acide, s'empare de son oxygène, et met le *bore* à nu ; la portion d'acide non décomposé forme, avec la potasse produite, du borate de potasse. Lorsque le tube est refroidi, on fait bouillir le mélange, à plusieurs reprises, avec de l'eau, afin de dissoudre tout le borate de potasse; alors on fait sécher le bore, et on le conserve à l'abri du contact de l'air.

DU SILICIUM. Si. Équivalent = 266,7.

Le silicium ne se trouve dans la nature qu'à l'état d'acide silicique (silice), matière très-abondante et très-généralement répandue. Il offre la plupart des caractères extérieurs du bore; il est d'un brun-noisette, sombre, sans le moindre éclat métallique, inodore, insipide, sans action sur le tournesol ni sur le sirop de violettes.

Il ne conduit point l'électricité; il paraît appartenir à la classe des corps les plus infusibles. Il brûle à l'air ou avec le contact du gaz *oxygène,* et forme de la silice (acide silicique) s'il n'a pas été fortement chauffé; mais s'il a été préalablement soumis à une haute température, il est *incombustible,* même dans le gaz oxygène.

Il peut se combiner avec le *soufre.*

Caractères distinctifs du silicium. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action à chaud sur le gaz oxygène ou sur l'air.

Il est sans usages.

Il a été obtenu par Berzelius en décomposant, par le potassium, le fluorure double de silicium et de potassium.

DU CARBONE. C. Équivalent = 75.

Le carbone est très-répandu dans la nature : tantôt on le trouve pur, comme dans le diamant, tantôt il est uni à d'autres principes, comme dans toutes les substances végétales et animales, dans le charbon ordinaire, l'anthracite, etc.; cette dernière est quelquefois formée de carbone presque pur; enfin il existe constamment dans l'atmosphère, com-

biné avec l'oxygène à l'état de gaz acide carbonique, et quelquefois à l'état de gaz hydrogène carboné (1).

Le diamant ou le carbone pur se trouve dans les Indes orientales, principalement dans le royaume de Golconde et de Visapour; on en a aussi découvert dans la Serra do Frio, district du Brésil. Il se présente ordinairement sous forme de cristaux très-brillants, limpides, transparents, incolores, qui sont des octaèdres ou des dodécaèdres, ou des sphéroïdes à 48 faces triangulaires, curvilignes; quelquefois ces cristaux sont roses, orangés, jaunes, verts, bleus ou noirs; leur poids spécifique varie depuis 3,5 jusqu'à 3,55; leur dureté est telle qu'ils ne sont rayés et usés que par leur propre poudre. C'est sur ces propriétés qu'est fondée la taille des diamants vendus dans le commerce.

Soumis à l'action du calorique dans des vaisseaux fermés, le diamant n'éprouve aucune altération, ainsi que le fit voir Macquer en 1776; son pouvoir réfringent est de 3,1961, celui de l'air étant 1,0000. Newton, s'appuyant sur la propriété de réfracter fortement la lumière que possèdent les corps combustibles, fut amené à soupçonner le premier la combustibilité du diamant. Il est *électro-positif* par rapport au bore, et électro-négatif par rapport à l'hydrogène (voy. pag. 30). Lorsqu'on soumet le diamant à l'action d'une forte chaleur produite par la pile de Bunsen, il se ramollit, se partage en plusieurs fragments, perd sa transparence, augmente de volume, devient noir, et se change en un charbon d'une densité de 2,677, entièrement comparable au coke et qui peut être brisé entre les doigts (Jaquelain).

Le gaz *oxygène* n'exerce aucune action sur le diamant à froid; mais si on élève la température, il se combine avec lui, disparaît, et forme de l'acide carbonique. Dès 1694, les académiciens de Florence, en sou-

---

(1) La *plombagine* ou la mine à crayon qui se trouve en France, en Espagne, en Bavière, en Angleterre et en Norvège, a été longtemps considérée comme formée de 8 à 10 parties de fer et de 90 à 92 de charbon; mais il est prouvé aujourd'hui que le fer que l'on obtient assez généralement de ses cendres n'y est qu'accidentel, et qu'elle n'est composée que de charbon dans un état particulier (Kartsten). Mêlée avec l'argile, on l'emploie pour faire des crayons, des creusets, etc.

L'*anthracite* est une variété de charbon contenant, suivant les espèces, de 89,77 à 92,56 de carbone, de 1,67 à 3,92 d'hydrogène, de 2,45 à 3,99 d'oxygène et d'azote, et de 0,94 à 4,67 de cendres (Regnault).

Le noir de fumée ne contient guère que 80 p. % de carbone, et se trouve mélangé à des matières résineuses et à des sels de différentes espèces.

mettant le diamant à l'action d'un miroir ardent, avaient vu qu'il brûlait et disparaissait. Ce fait fut confirmé par François-Étienne de Lorraine, qui substitua à une lentille un violent feu de forge. Plus tard, en 1776, Guyton de Morveau et Lavoisier mirent sa combustibilité hors de doute en répétant ces expériences ; ils s'assurèrent alors que le diamant brûlé dans le gaz oxygène produisait constamment de l'acide carbonique, d'où ils conclurent qu'il devait contenir du carbone. H. Davy démontra enfin que le diamant était du carbone pur, puisqu'il fournissait, en brûlant dans le gaz oxygène, la même quantité de gaz acide carbonique que le carbone pur, sans que le volume du gaz éprouvât la moindre variation. Il y a quelques années, M. Dumas a non-seulement reproduit ces phénomènes, mais il a déterminé d'une manière irrévocable, on peut le dire, la composition de l'acide carbonique et le véritable poids de l'équivalent du carbone.

On ne connaît pas l'action du *soufre* sur le carbone pur (voy. *Charbon*).

Le *bore* et le carbone ne se combinent pas.

Caractères distinctifs du diamant. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le gaz oxygène ou sur l'air à une température élevée.

Je bornerai ici l'histoire chimique du diamant, puisqu'il se confond avec le charbon ordinaire, dont les propriétés et les caractères sont beaucoup mieux connus.

Usages. Le diamant est un objet de luxe; on peut s'en servir pour rayer les autres corps, et surtout pour couper le verre et pour faire des microscopes; il grossit les objets par rapport au verre dans la proportion de 8 : 3.

DU CHARBON.

Sous ce nom, on désigne le produit de la calcination en vases clos des matières végétales ou animales. Comme les végétaux contiennent de l'hydrogène, de l'oxygène et du charbon, et que les matières animales, indépendamment de ces trois éléments, renferment de l'azote, on conçoit facilement que les propriétés du charbon ainsi obtenu ne soient pas toujours les mêmes; le charbon retient en outre toutes les matières minérales fixes qui faisaient partie des végétaux ou des animaux qui ont servi à sa préparation. — Le charbon peut donc contenir de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote; ce dernier surtout caractérise le charbon des matières animales (1). On peut purifier le char-

(1) D'après Dœbereiner, 100 parties de charbon de sapin ont fourni 98.56 de

bon végétal en le chauffant fortement dans un creuset, pendant une heure environ, à la chaleur d'une bonne forge.

Ainsi préparé, le charbon est toujours solide, noir, inodore, insipide, fragile, et plus ou moins poreux; sa densité varie; il est plus dense lorsqu'il provient de la calcination de bois durs que lorsqu'il a été fourni par du bois blanc; son poids spécifique est un peu plus considérable que celui de l'eau, cependant il la surnage ordinairement, à raison de l'air contenu dans ses pores; mais si on le laisse pendant quelque temps en contact avec l'eau, la majeure partie de l'air se dégage, et alors il se précipite.

Tel qu'on le trouve le plus souvent, il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; cependant M. Chevreuse a remarqué que lorsqu'il a été calciné, il devient beaucoup plus dense, d'une texture plus serrée, et que dans cet état il conduit parfaitement la chaleur et l'électricité, ce qui l'a fait employer pour garnir le pied des paratonnerres. Il n'est ni fusible ni volatil; il agit sur la lumière comme tous les corps opaques noirs. L'électricité n'a aucune action sur lui; seulement, lorsqu'on termine les deux pôles d'une forte pile par deux petits cônes de charbon, dont les sommets sont très-près l'un de l'autre, la communication des deux fluides se manifeste en dégageant une lumière des plus vives, soit que l'on agisse dans le vide, dans l'air, au milieu d'un gaz impropre à la combustion, ou sous l'eau; la pointe du charbon placée au pôle négatif se creuse, tandis que le charbon placé au pôle positif se recouvre d'un dépôt charbonneux, ce qui semble indiquer qu'il s'est fait un transport de charbon d'un pôle à l'autre.

Lorsqu'après avoir fait rougir un morceau de *charbon*, on le plonge dans du mercure, et qu'on l'introduit, sans le sortir à l'air, dans une éprouvette remplie d'un gaz quelconque et placée elle-même sur la cuve à mercure, on remarque qu'il y a absorption de ce gaz et dégagement de calorique, sans pourtant que le gaz se combine avec le charbon. Théodore de Saussure, qui a étudié en particulier ce phénomène, a trouvé que 1 vol. de charbon de buis, préalablement chauffé et refroidi à l'abri de l'air, a absorbé, à la température de 12 degrés et sous la pression de 76 centimètres:

---

carbone et 1,44 d'hydrogène, et 100 parties de charbon animal obtenu en calcinant de la gélatine, ont donné 71,7 de carbone, et 28,3 d'azote.

90	volumes de gaz	ammoniac.
85	—	acide chlorhydrique.
65	—	acide sulfureux.
55	—	acide sulfhydrique.
40	—	protoxyde d'azote.
35	—	acide carbonique.
35	—	hydrogène bicarboné.
9,42	—	oxyde de carbone.
9,25	—	oxygène.
7,50	—	azote.
1,75	—	hydrogène.

Les divers charbons n'ont pas tous indistinctement le même pouvoir absorbant; mais ils absorbent les différents gaz en quantités qui sont entre elles dans le même rapport pour tous : par exemple, si un volume d'un certain charbon absorbe la moitié moins de gaz acide sulfureux qu'un même volume de charbon de buis, il absorbera la moitié moins de toute autre espèce de gaz; en outre, l'absorption est d'autant plus grande que *la température est plus basse, la pression plus forte, le charbon moins pulvérisé, plus sec et plus dense, à moins cependant que la densité ne soit telle que les gaz ne puissent plus pénétrer dans ses pores;* d'où il suit que ce phénomène est tout à fait mécanique. En général, les gaz les plus solubles dans l'eau sont ceux qui sont absorbés en plus grande quantité par le charbon.

Le charbon possède également la propriété d'absorber un grand nombre de matières colorantes dissoutes, ce qui le fait employer en si grande quantité dans l'industrie, pour le raffinage du sucre en particulier. Ainsi, que l'on verse sur une partie de charbon réduit en poudre (celui qui provient des os est le meilleur) dix parties de teinture de tournesol, que l'on agite pendant quelques minutes, l'on observera, en filtrant la liqueur, que la matière colorante a été complétement absorbée; l'eau passera incolore et très-limpide. C'est à Lowitz, chimiste russe, que l'on est redevable de la découverte de cette propriété, qui depuis a été si féconde en résultats. Je dirai, à la page 53, que le charbon peut aussi déterminer la précipitation d'un grand nombre de corps inorganiques.

Lorsqu'on introduit du charbon qui présente un point en ignition dans une éprouvette remplie de *gaz oxygène,* ces deux corps se combinent; il y a dégagement de calorique et de beaucoup de lumière, et il se forme du gaz *acide carbonique*; de l'eau de chaux versée dans cette éprouvette se trouble et dépose des flocons blancs composés d'acide carbonique et de chaux. Ce qu'il y a de remarquable dans cette expérience, c'est que l'acide carbonique obtenu occupe précisément un volume égal à ce-

lui de l'oxygène qui entre dans sa composition (1). Il résulte des analyses de MM. Dumas et Stas, qu'en faisant passer du gaz oxygène sur du carbone à chaud, ces deux corps se combinent dans le rapport de 8 : 3; l'acide carbonique est donc formé de carbone 27,27 et d'oxygène 72,73, ou bien de deux équivalents d'oxygène = 200, et d'un équivalent de carbone = 75. La formule CO^2 représente deux volumes de cet acide ou un équivalent. La chaleur dégagée par la combustion d'un kilogramme de charbon peut porter à l'ébullition 79 kilog. 14 d'eau à zéro. (Despretz.)

Les charbons très-denses, comme celui de chêne, brûlent plus difficilement que ceux qui sont très-légers, comme celui de fusain; ceux qui ont été obtenus par distillation sont plus légers et plus combustibles que ceux qui ont été préparés par la carbonisation en plein air (2).

Le charbon calciné peut se combiner avec le *soufre* et donner naissance à trois composés, le *sulfure de carbone liquide* (liqueur de Lampadius), le *sulfure de carbone solide*, et le *sulfure gazeux*; celui-ci n'est pas le résultat de l'action directe (Berzelius.)

Le *sulfure de carbone liquide*, ou liqueur de Lampadius CS^2, est un corps transparent, d'une odeur fétide, analogue à celle du chou pourri, d'une très-grande volatilité; sa densité à 15° est de 1,271. Il bout et distille à 48°; il n'a pu encore être solidifié, même par un froid très-énergique; il est indécomposable par la chaleur seule. A la température ordinaire, l'air ni l'oxygène n'ont aucune action sur lui, tandis qu'à une température élevée le carbone et le soufre passent à l'état d'acide carbonique et d'acide sulfureux; alors il brûle avec une belle flamme bleue. Il dissout le soufre et le phosphore; si l'on abandonne ces dissolutions à une évaporation lente, le soufre et le phosphore cristallisent. Il est à peine soluble dans l'eau.

Il est formé de 15,79 de carbone et de 84,21 de soufre.

---

(1) J'ai déjà dit, à la page 12, que les corps se combinent en volume dans des rapports simples.

(2) La proportion de cendres que laisse un charbon en brûlant varie avec les espèces de bois qui les ont fournies.

D'après M. Berthier, cette proportion de cendres est :

Pour 100 de bois de tilleul. . . .	50	de cendres.
— de chêne. . . .	25	id.
— de faux ébénier.	12	id.
— de bouleau. . .	10	id.
— de sapin. . , . .	8	id.
— de charme. . .	26	id.
— de hêtre. . . .	30	id.

On le prépare en faisant passer du soufre en vapeur sur du charbon porté à une température rouge, dans l'intérieur d'un tube de porcelaine placé dans un fourneau; l'une des extrémités, que l'on pourra fermer par un bouchon, sert à introduire le soufre par fragments et de temps en temps, tandis que l'autre, unie à une allonge communiquant avec un ballon, reçoit le sulfure de carbone qui vient s'y condenser. Il convient de mettre un peu d'eau dans le ballon pour faciliter la condensation; le sulfure de carbone, dans ce cas, se rassemble au fond du liquide sous forme d'un corps oléagineux, jaunâtre, que l'on purifie en le distillant seul dans une petite cornue. (Voy. pl. 1re, fig. 2.)

Il est rangé par Wutzer et Pellengam parmi les excitants diffusibles les plus énergiques, dont l'action se porte particulièrement sur le système utérin et sur la peau. On l'a administré comme emménagogue et comme sudorifique, à la dose de 3 à 8 gouttes, dans les affections rhumatismales et goutteuses sans fièvre ou accompagnées d'une fièvre très-légère; on l'a aussi employé en frictions sur les points affectés de rhumatisme, sur les tumeurs arthritiques chroniques, et les engorgements tophacés récents.

Sulfure de carbone solide. — C'est le charbon qui reste dans le tuyau de porcelaine à la fin de l'opération qui a fourni le sulfure liquide; il est très-corrodé; brûlé avec de l'azotate de potasse dans un creuset, il fournit du sulfate de potasse, ce qui prouve qu'il contient du soufre.

Sulfure de carbone gazeux.— Gaz découvert par Scheele, et qui se produit par la distillation dans une cornue d'un mélange de sulfure de potassium (foie de soufre) et de charbon de bois bien calciné et pulvérisé. Il est incolore, d'une odeur légère, analogue à celle de l'acide sulfhydrique, inflammable, et donnant par la combustion de l'acide *sulfureux* et de l'acide *carbonique,* insoluble dans l'eau et décomposable instantanément par le chlore qui en précipite du soufre. Il serait à souhaiter qu'on approfondît davantage l'étude de ce gaz.

Le *bore* et le charbon ne se combinent pas.

Caractères distinctifs du charbon. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action à chaud sur le gaz oxygène ou sur l'air.

Usages. Il fait partie de la poudre à canon, de l'encre d'imprimerie, de l'acier; on s'en sert beaucoup dans les mines pour enlever l'oxygène aux oxydes métalliques; on polit avec lui plusieurs métaux; les peintres se servent de celui de fusain pour esquisser leurs dessins. Le charbon est employé avec succès pour détruire l'*amertume* de plusieurs substances, pour priver les matières végétales et animales qui commencent à se putréfier de leur *odeur* et de leur *saveur* désagréables; on peut rendre po-

table l'eau de mare chargée de débris d'animaux, au moyen des fontaines épuratoires de MM. Smith et Ducommun, qui ne sont autre chose que des filtres de charbon ; les tonneaux charbonnés à l'intérieur conservent l'eau pour les marins ; la viande faisandée perd son mauvais goût lorsqu'on la fait bouillir dans de l'eau avec une certaine quantité de charbon. Il suffit de nettoyer avec du charbon pulvérisé les vases imprégnés des odeurs de l'acide succinique, de l'acide benzoïque, de l'acide sulfureux, des huiles empyreumatiques, des punaises, etc., pour les en débarrasser entièrement. Un très-grand nombre de liquides peuvent être *décolorés* par cette substance.

Le charbon provenant du sang desséché, des poils, de la corne ou des sabots, que l'on a fait brûler avec le carbonate de potasse, et que l'on a laissé ensuite dans l'eau, est celui qui jouit au plus haut degré des propriétés dont je parle. Le *noir d'ivoire* (charbon d'os), beaucoup moins énergique que le précédent, est supérieur de plusieurs degrés au meilleur charbon de bois, dans lequel cependant cette propriété est déjà très-prononcée. Le degré d'activité du charbon dépend de l'état de ses molécules : ainsi, s'il est terne et divisé chimiquement, il est toujours, quelle que soit sa nature, plus décolorant que celui qui est brillant et comme vitrifié; la calcination peut même avoir été portée assez loin pour que le charbon ne jouisse plus de la propriété décolorante. On peut obtenir un charbon *végétal* doué de cette faculté à un degré très-marqué, en ne charbonnant les matières qu'après les avoir mélangées avec des substances qui puissent s'opposer à l'agrégation des molécules charbonneuses, telles que les os calcinés à blanc, la pierre ponce, etc. On prépare avec les matières *animales* molles des charbons décolorants, égaux en force à ceux des matières animales solides, en mélangeant ces matières, avant de les carboniser, avec les os calcinés et la pierre ponce : les alcalis fixes confèrent au charbon la propriété décolorante à un haut degré, en atténuant leurs molécules; c'est ce qui a lieu surtout lorsque le charbon contient de l'azote qu'il peut perdre par sa calcination avec ces alcalis.

Comment le charbon agit-il dans les cas dont je viens de parler ? Sans pouvoir répondre encore d'une manière satisfaisante, je dirai qu'il a été reconnu : 1° que le charbon jouit d'une grande force absorbante ; 2° qu'il enlève tantôt à froid, tantôt à chaud seulement, des oxydes et même des sels dissous dans l'eau ; 3° que dans certains cas, il va jusqu'à décomposer ces sels, dont il absorbe l'oxyde, laissant les acides libres dans les liqueurs ; d'où il suit qu'il y a des inconvénients réels à employer le charbon comme décolorant dans les analyses toxiques, et que j'ai par

conséquent eu raison d'en proscrire l'usage, sous ce point de vue, depuis plusieurs années ; 4° qu'il absorbe à *froid* certains principes amers, et qu'*à l'aide de la chaleur* il enlève aux nombreuses dissolutions amères sur lesquelles on a expérimenté jusqu'à ce jour toute leur amertume, pourvu qu'il soit employé dans la proportion de 30 % de matière. (*Journal de chim. médicale*, numéro de mai 1846.)

Plusieurs médecins emploient le charbon comme antiputride. M. Récamier, qui l'a quelquefois administré avec succès dans les fièvres dites bilieuses rémittentes, a observé qu'il avait la propriété de détruire la mauvaise odeur des matières excrémentitielles. Réduit en poudre et mêlé avec du sucre, il est très-bon dentifrice; uni à un mucilage, à un aromate, il est propre à former des pastilles qui corrigent la mauvaise haleine; on le conseille pour absorber la matière des flatuosités et de la tympanite; on peut l'employer pour mondifier les ulcères de mauvais caractère, quoique le quinquina jouisse de cette propriété à un degré supérieur. Il paraît avoir été utile dans la teigne; on l'applique sur la tête du malade préalablement débarrassée des croûtes et nettoyée au moyen de l'eau de savon. En général, le charbon doit être lavé et tamisé avant son administration : la dose est de 1 à 4 grammes; on le fait prendre au malade sous le nom de *magnésie noire*.

Extraction. On le prépare en grand dans les forêts, en couvrant de terre des monceaux de menus bois auxquels on met le feu, et en ayant soin toutefois de ne pas le laisser enflammer ; on obtient ainsi le charbon ordinaire. Mais un des meilleurs procédés pour l'avoir pur dans les laboratoires consiste à calciner fortement une substance végétale, telle que du sucre, après l'avoir débarrassée des matières minérales qu'elle pourrait contenir par plusieurs cristallisations successives. En opérant en grand, on n'obtient guère que 17 à 18 % de charbon, tandis que le bois séché à l'air en contient 38,5 %. La décomposition du bois en vases clos en fournit 27 à 28 %.

DE L'HYDROGÈNE. H. Équivalent = 12,5.

(De ὕδωρ, eau, et de γεννάω, j'engendre.)

L'hydrogène se trouve très-abondamment dans la nature. Il entre dans la composition de toutes les substances végétales et animales, de l'eau, des hydracides, de l'ammoniaque, et de tous les sels ammoniacaux, etc. D'après M. Boussingault, il existe en très-petite quantité dans l'atmosphère.

L'hydrogène est un gaz *permanent*, incolore, sans odeur lorsqu'il est parfaitement pur, sans saveur ; sa densité n'est que de 0,0691 à 0,0695.

d'après MM. Dumas et Boussingault; il est le plus léger de tous les corps; il pèse quatorze fois et demie moins que l'air. Il est de tous les corps simples non métalliques le plus électro-positif.

Le *gaz oxygène* exerce une action remarquable sur l'hydrogène, et dont les effets varient selon les circonstances dans lesquelles ces gaz se trouvent placés. 1° Si l'on approche un corps enflammé d'une éprouvette remplie d'hydrogène, celui-ci prend feu, brûle en répandant une flamme peu intense et en produisant une légère détonation.

2° Si, au lieu de faire brûler l'hydrogène au contact de l'air libre, on commence par remplir d'eau un flacon à l'émeri, en le plongeant dans la partie inférieure d'une cuve à eau; si, lorsqu'il est plein, on le renverse et on le porte à la surface du liquide jusqu'à ce que les cinq sixièmes environ se trouvent dans l'atmosphère; si l'on introduit assez de gaz oxygène pour que le tiers de l'eau dont il est rempli soit expulsé; si l'on y fait entrer un volume double de gaz hydrogène qui chasse l'eau qui y restait encore; si on le bouche en le tenant toujours plongé dans le liquide, puis qu'on le retire; si on enveloppe d'un linge toute sa surface, excepté l'extrémité du goulot, afin de se garantir des accidents qui pourraient résulter de la rupture du flacon; si on le débouche et qu'on approche aussitôt son ouverture d'une bougie enflammée, à peine le mélange des deux gaz est-il en contact avec le corps incandescent, que l'on entend une vive détonation, et que l'on aperçoit une lumière plus ou moins intense. (*Théorie*, voy. pag. 56.)

3° Si le mélange de deux parties de gaz hydrogène et d'une de gaz oxygène se trouve dans une vessie munie d'un robinet auquel on a adapté un bouchon percé pour recevoir un tube de verre effilé à la lampe, et que l'on comprime la vessie, afin de faire passer le gaz à travers une dissolution de savon épaisse, préalablement disposée dans un mortier de fer, on remarque que les bulles de gaz font mousser le savon, le dilatent, et lui donnent une forme plus ou moins globuleuse. Si, dans cet état, on retire la vessie et le tube, et qu'on approche avec précaution un corps enflammé de la surface du savon, on détermine une vive détonation. (*Théorie*, voy. pag. 56.)

4° Lorsqu'on procède à la combustion de l'hydrogène à l'abri du contact de l'air, on observe encore plusieurs phénomènes propres à jeter du jour sur la cause de leur production; pour cela on se sert d'un instrument appelé *eudiomètre*. Il consiste en un tube de verre très-épais, de 15 à 20 centimètres de longueur, fermé à l'extrémité supérieure par un bouchon en métal terminé extérieurement par une petite boule *B* (voy. pl. 3, fig. 5); ce bouchon est destiné à donner passage à l'étincelle élec-

trique qui doit opérer la combinaison des deux gaz. Une tige métallique tournée en spirale, et terminée supérieurement par une petite boule *C*, s'introduit dans ce tube, pour servir, comme excitateur, à communiquer l'électricité dans toute la masse. Si, après avoir rempli d'eau cet instrument plongé verticalement dans la cuve à eau et y avoir introduit un mélange de deux parties d'hydrogène et d'une d'oxygène, de manière à n'en remplir que la moitié, l'on fait passer l'étincelle électrique d'une façon quelconque, on remarquera un dégagement de lumière et une forte secousse produite par l'eau, qui, refoulée d'abord en bas, remontera subitement et frappera les parois du tube, lequel se trouvera ainsi rempli de liquide; les deux gaz auront entièrement disparu.

Théorie. Dans toutes ces réactions, il se produit de l'eau par la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène; cette eau est transformée en vapeur par la grande quantité de calorique dégagé. Or, la vapeur résultante occupe un espace plus grand que celui qu'occupaient les deux gaz; mais comme cette vapeur est alors en contact avec un corps froid, elle passe à l'état liquide : par suite de cette condensation, presque tout l'espace qu'elle occupait se trouve vide. Dès lors, ces deux effets étant presque instantanés, on conçoit qu'il en résulte un double choc, capable de rendre raison de la détonation ou de la secousse qui les accompagne, avec cette différence que, dans les premières expériences, c'est l'air atmosphérique qui est refoulé d'abord en avant, puis qui rentre avec violence, tandis que l'eau le remplace dans l'eudiomètre.

Si, au lieu de faire agir le gaz hydrogène sur le gaz *oxygène*, à une température élevée, on agit à froid, les deux gaz, d'un poids spécifique très-différent, se mêlent intimement et forment une masse homogène. — *Expérience.* Lorsqu'on prend deux fioles d'égale capacité, munies chacune d'un bouchon percé d'un trou, et qu'on les remplit, l'une de gaz oxygène et l'autre de gaz hydrogène, on remarque, en les faisant communiquer ensemble à l'aide d'un tube de verre d'environ un pied de long, et en les tenant dans une direction perpendiculaire, que la fiole pleine de gaz oxygène, qui est la plus inférieure, cède une portion de gaz à la fiole supérieure, et qu'une partie de l'hydrogène de celle-ci passe à son tour dans la fiole inférieure, en sorte qu'au bout d'un certain temps les gaz sont mêlés, et l'on peut enflammer le mélange dans chacune des fioles, en les approchant séparément d'une bougie allumée. Dalton, qui a fait un travail sur cet objet, a conclu, après avoir tenté un très-grand nombre d'expériences, *qu'un fluide élastique ne peut rester sur un autre plus pesant sans s'y mêler.*

Doebereiner a fait une expérience remarquable. Lorsqu'on fait arri-

ver, à l'aide d'un tube étroit, du gaz hydrogène *à la température ordinaire*, sur du platine ou du palladium en masse spongieuse, l'hydrogène s'unit à l'oxygène de l'air qui entoure le platine; il se forme de l'eau, et il se développe assez de chaleur pour rendre le métal incandescent au bout de quelques instants. Le rhodium et l'iridium se comportent de la même manière que le platine.

L'hydrogène peut se combiner avec le *soufre* en deux proportions et former : 1° l'acide *sulfhydrique ;* 2° le *polysulfure d'hydrogène,* dont les propriétés ont beaucoup d'analogie avec celles du bioxyde d'hydrogène. Ces corps seront décrits plus loin.

L'hydrogène et le *sélénium* à l'état naissant s'unissent et donnent naissance à de l'acide sélenhydrique.

L'hydrogène n'agit pas directement sur le *bore* ni sur le *silicium.*

Le *carbone* s'unit en un grand nombre de proportions avec l'hydrogène, et donne ainsi naissance à plusieurs hydrogènes carbonés que je décrirai plus loin.

Caractères distinctifs de l'hydrogène. 1° Lorsqu'on approche une bougie allumée d'une éprouvette remplie de gaz hydrogène, ce gaz se combine avec l'oxygène de l'air en produisant une flamme blanche d'autant plus bleue que le gaz hydrogène est moins pur; il y a aussi une légère détonation, et il ne se forme que de l'eau; car, après l'expérience, l'eau de chaux n'est point troublée par son agitation avec l'air de la cloche, ce qui arriverait s'il était carboné. 2° Si, au lieu de laisser la bougie à la surface de la cloche, on la plonge dans l'intérieur, elle s'éteint après avoir mis le feu aux premières couches de gaz. 3° L'hydrogène est très-léger; que l'on prenne deux cloches à peu près égales, l'une remplie d'air atmosphérique, et dont l'ouverture sera en haut; l'autre pleine de gaz hydrogène, et dont l'ouverture sera en bas; que l'on adapte l'une à l'autre ces deux ouvertures, puis que l'on change la position en renversant les cloches, afin que celle qui contient le gaz hydrogène se trouve inférieure à l'autre; quelques instants après, on pourra s'assurer, à l'aide d'une bougie allumée, que la majeure partie de l'hydrogène a passé dans la cloche auparavant remplie d'air atmosphérique.

Le gaz hydrogène a été obtenu vers la fin du XVII[e] siècle, mais il n'a été bien décrit qu'en 1766, par Cavendish.

Usages. On se sert du gaz hydrogène pour faire l'analyse de l'air et pour remplir les ballons aérostatiques.

L'hydrogène, par sa combinaison avec l'oxygène, dégage une quantité de chaleur capable de fondre 315,2 fois son propre poids de glace à zéro (Despretz). M. Clarke en particulier a employé cette haute tempé-

rature pour fondre en quelques instants les substances regardées jusqu'alors comme les plus réfractaires. L'appareil le plus convenable à employer pour ces expériences est celui de Berzelius et Barruel (voy. pl. 1re, fig. 3); il consiste en une vessie *E* à fortes parois, munie d'un robinet sur lequel se visse un cylindre creux de cuivre *D*, dans lequel sont contenus 150 disques de toile métallique à mailles très-fines, comprimés les uns contre les autres, et qui ont pour objet de s'opposer à la transmission de la flamme; l'autre extrémité de ce cylindre reçoit le tube du chalumeau *X*. Pour faire usage de cet instrument, on visse la vessie vide d'air sur une cloche à robinet, contenant un mélange de deux volumes de gaz hydrogène et d'un volume de gaz oxygène; on ouvre les deux robinets de la cloche et de la vessie; on enfonce la cloche dans l'eau, afin que le gaz qu'elle contient entre dans la vessie; alors on ferme le robinet de celle-ci, on la dévisse, et on lui adapte les autres parties de l'appareil. Dans cet état, on introduit la vessie dans une boîte de sapin à parois minces, et l'on fait sortir le robinet et l'ajoutage par une ouverture pratiquée à l'une de ces parois : on place sur la vessie une planche faite de manière à entrer aisément dans la boîte de sapin, et sur cette planche mobile on met un poids de 25 kilogrammes; par ce moyen, la vessie se trouve dans tous les instants comprimée de haut en bas, et, la compression étant toujours égale, que la vessie soit pleine ou non, il en résulte que le jet de gaz est constamment le même; on enflamme celui-ci à l'aide d'un corps en ignition, et on le dirige sur le corps que l'on veut fondre ou élever à une haute température.

Suivant Chaussier, le gaz hydrogène communique une teinte bleuâtre au sang et aux autres parties, on peut le respirer pendant quelques instants sans danger; cependant il paraît qu'il altère le timbre de la voix, et il finit par déterminer l'asphyxie. Il n'est pas employé en médecine.

Extraction. 1° On peut obtenir du gaz hydrogène très-pur en décomposant l'eau par la pile électrique. 2° Le procédé suivant est beaucoup plus employé (voy. pl. 1re, fig. 4) : on introduit dans un flacon à deux tubulures *A*, d'un demi-litre de capacité environ, une partie de fer en tournure ou bien mieux encore de zinc en morceaux; on le remplit aux deux tiers avec de l'eau; à l'une des tubulures, on adapte un tube droit *B*, muni d'un entonnoir et plongeant dans l'eau du flacon, de manière cependant que son extrémité inférieure soit éloignée du zinc d'environ 10 centimètres; à l'autre tubulure, on fixe de même un tube recourbé *X*, propre à recueillir le gaz qui se rend sous une éprouvette remplie d'eau *E*. Alors on verse par le tube droit 6 à 7 parties d'acide

sulfurique par petites quantités; aussitôt il se fait au sein du liquide une vive effervescence, due au dégagement du gaz, et qui sert de guide pour régler l'emploi de l'acide. A la fin de l'expérience, on trouve du sulfate de protoxyde de fer ou de zinc dans le flacon.

Théorie. Le fer et le zinc sont des corps simples.

L'acide sulfurique, composé d'oxygène et de soufre, a une grande tendance à s'unir à ces métaux, pourvu qu'ils soient oxydés.

L'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène.

Il suit de là que l'hydrogène obtenu provient de l'eau, puisque ni les métaux ni l'acide sulfurique n'en contiennent. Voici ce qui se passe : l'eau est décomposée; son oxygène se combine avec le fer ou avec le zinc, pour former un oxyde qui s'unit avec l'acide sulfurique et donne naissance à du sulfate de protoxyde de fer ou de zinc ; son hydrogène se dégage. Il est à remarquer que le fer et le zinc seuls ne décomposeraient pas l'eau à froid; cette décomposition a lieu ici en présence de l'acide sulfurique, parce que l'affinité de ces métaux pour l'oxygène de l'eau est prodigieusement augmentée, à cause de l'affinité de l'acide sulfurique pour les protoxydes de fer et de zinc, bases puissantes qui peuvent se former et donner naissance à du sulfate de protoxyde de fer ou de zinc. M. Regnault a formulé à cet égard la loi suivante, qui reçoit de nombreuses applications : *Lorsque plusieurs corps sont en présence, et que par l'échange de leurs éléments, il peut se former de nouveaux composés* ayant entre eux une grande affinité, ou jouissant, dans les circonstances où ils se produisent, d'une grande stabilité, soit à l'état isolé, soit à l'état de combinaison, *ces nouveaux composés se forment presque toujours.*

Le gaz hydrogène ainsi obtenu contient quelquefois de l'hydrogène arsénié et de l'acide sulfhydrique (parce que le zinc contenait de l'arsenic et du soufre), surtout lorsque le dégagement du gaz a été rapide et la température élevée (1). On le purifie en le faisant passer dans un tube en U contenant des fragments de verre imprégnés d'acétate de plomb, qui donne du sulfure de plomb avec l'acide sulfhydrique; à ce tube, on en adapte un autre, contenant aussi du verre pilé imprégné de sulfate

---

(1) On obtient de l'hydrogène mêlé d'acide sulfhydrique, même en agissant avec du zinc et de l'acide sulfurique purs, toutes les fois que le tube *B* descend jusqu'à peu de distance du zinc, parce qu'alors la température s'élève assez pour qu'une portion d'acide sulfurique soit décomposée par le zinc, et pour que l'acide sulfureux formé soit décomposé à son tour par l'hydrogène naissant, ce qui donne de l'eau et de l'acide sulfhydrique (Jaquelain).

d'argent, qui transforme l'hydrogène arsénié en arséniure d'argent. Enfin on le dessèche en le faisant passer sur des morceaux de potasse caustique placés dans un tube.

Proportions des matières employées.		Proportions produites.		
1 d'eau.	112,500	1 d'hydrogène.		12,500
1 de zinc.	414,000	1 de sulfate de zinc	1 d'oxyde. .	514,000
1 d'acide réel. . . .	500,000		1 d'acide . .	500,000
Total. . . .	1026,500		Total. . . .	1026,500

L'équation chimique sera

$$\underbrace{SO^3\ HO}_{\text{A. sulfurique.}},\ \underbrace{Zn}_{\text{Zinc.}} = \underbrace{SO^3\ Zn\ O}_{\text{Sulfate de zinc.}},\ \underbrace{H.}_{\text{Hydrogène.}}$$

DU FLUOR. Fl. Équivalent = 239,81.

La plupart des chimistes s'accordent aujourd'hui à regarder l'acide fluorique (fluorhydrique), d'après les expériences de H. Davy, comme formé d'hydrogène et d'un radical particulier auquel on a donné le nom de *fluor*. Ampère, qui a indiqué le premier la composition de l'acide fluorique, avait proposé d'appeler son radical *phthore*, de l'adjectif grec φθόρος, *délétère, qui a la force de ruiner, de détruire, de corrompre*, parce qu'il le supposait doué de la propriété de détruire tous les vases où on le renfermait, et parce qu'il forme avec l'hydrogène l'acide fluorique, dont l'action est excessivement caustique ; mais Ampère ne l'avait pas isolé, et ne pouvait par conséquent pas le caractériser. MM. G. Knox et Th. Knox, et plus tard M. Louyet, sont parvenus à l'extraire des fluorures, et l'ont décrit.

Il se trouve, dans la nature, combiné avec le calcium ou avec l'aluminium : ces *fluorures* ont été connus sous les noms de *fluate de chaux*, ou de *spath fluor* et de *fluate d'alumine ;* tous les composés que les chimistes ont appelés *fluates secs* sont formés de fluor et d'un métal.

Il est gazeux, incolore, odorant, et ne blanchit pas les couleurs végétales Il est électro négatif par rapport au phosphore, et électro-positif par rapport à l'azote. (Voy. p. 30.)

Uni au *bore* par des moyens particuliers, il constitue l'acide *fluoborique ;* il forme avec le phosphore un liquide blanc très-fumant ; il produit avec le *silicium* l'acide fluorique silicé ; ces acides ne contiennent ni oxygène ni hydrogène. Il agit sur presque tous les métaux, mais il n'attaque ni l'or ni le platine, à moins d'être à l'état naissant. Il décompose l'eau à la température ordinaire, et *il n'a presque pas d'action sur le verre.*

Caractères distinctifs du fluor. 1° Ses propriétés physiques, 2° son action sur les métaux.

Extraction. M. Louyet l'a obtenu en décomposant les fluorures, dans des appareils en spath fluor, soit par le chlore sec, soit par l'iode préalablement fondu.

DU CHLORE. Cl. Équivalent = 443,2.

(De χλωρὸς, vert.) (1).

Le chlore est un corps simple, qui a été regardé pendant longtemps comme formé d'acide muriatique et d'oxygène. Il n'existe jamais pur dans la nature, mais on le trouve souvent uni à des métaux à l'état de *chlorure*. Lorsqu'on cherche à le séparer des composés qui le renferment, on l'obtient gazeux : il est donc important de l'examiner sous cet état.

DU CHLORE GAZEUX.

Le chlore est un gaz *non permanent*, d'après M. Faraday, d'une couleur jaune verdâtre, d'une saveur désagréable, d'une odeur piquante et tellement suffocante qu'il est impossible de le respirer, même lorsqu'il est mêlé à l'air, sans éprouver un sentiment de strangulation et un resserrement dans la poitrine; son poids spécifique est de 2,44 : loin de rougir la teinture de tournesol, comme le font les acides, il la détruit en la jaunissant; il éteint les bougies allumées, après avoir fait prendre à la flamme un aspect pâle d'abord, ensuite rouge.

Exposé à l'action du *calorique* dans des vaisseaux fermés, le chlore gazeux n'éprouve aucune altération lorsqu'il est parfaitement sec. — *Expérience* (pl. 1re, fig. 5). Si l'on introduit dans une grande fiole *A*, placée sur un fourneau *F*, le mélange nécessaire pour qu'il se dégage du *chlore* gazeux (voyez page 67); si l'on adapte à cette fiole, à l'aide d'un bouchon percé, un tube convenablement recourbé *T*, qui se rend dans un long cylindre de verre *E*, rempli de chlorure de calcium, matière capable d'absorber toute l'humidité contenue dans le chlore; si de l'extrémité *T* de ce cylindre part un autre tube *S*, recourbé de manière à pouvoir se rendre dans un tuyau de porcelaine vide,

---

(1) Plusieurs chimistes portent le poids de l'équivalent du chlore à 450, ce qui correspond à 36 fois celui de l'hydrogène.

placé dans un fourneau à réverbère *M*, et que l'on entoure de charbon; enfin si de l'extrémité *E* du tuyau de porcelaine part un troisième tube *R*, qui va se rendre dans une cloche *P*, disposée sur la cuve pneumato-chimique, on pourra démontrer l'assertion que je viens d'établir. En effet, que l'on commence par allumer le charbon contenu dans le fourneau à réverbère, afin de faire rougir le tuyau de porcelaine; lorsque ce tuyau sera rouge, que l'on chauffe légèrement la fiole *A*, le chlore se dégagera, traversera le cylindre *C*, cèdera son humidité au *chlorure de calcium*, à travers lequel il passera pour se rendre dans le tuyau de porcelaine rouge de feu, puis se dégagera par le tube *R*, pour remplir la cloche *P*, sans qu'il ait subi la moindre altération.

Le chlore gazeux *sec* peut être liquéfié par un simple abaissement de température, en le faisant passer dans un tube en U entouré d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Déjà M. Faraday avait vu que l'on obtenait le même résultat en le comprimant dans un tube *froid*, pourvu qu'il eût été préalablement desséché sur l'acide sulfurique. S'il est humide et qu'on le refroidisse, il se congèle au-dessous de 4°,5 + 0, et ressemble, par ses ramifications, à la glace qui se dépose à la surface des carreaux pendant la gelée : ces cristaux d'*hydrate* de chlore sont des octaèdres allongés à base rhomboïdale, et paraissent formés de 27,7 parties de chlore et de 72,3 d'eau. Si, après les avoir desséchés, on les introduit dans un tube de verre que l'on scelle ensuite hermétiquement, on voit qu'il suffit d'élever la température à 38° pour les décomposer et obtenir deux liquides : l'un jaune pâle, qui est de l'eau; l'autre jaune verdâtre, plus foncé, qui est du *chlore liquide;* on remarque en outre, au-dessus de ces liquides, une atmosphère de chlore gazeux. Cette expérience, faite en 1823 par M. Faraday, prouvait déjà que le chlore n'est pas un gaz permanent, puisqu'il peut être réduit à l'état liquide par la compression de sa propre atmosphère.

Le chlore gazeux parfaitement sec n'éprouve aucune altération de la part de la *lumière;* sa puissance réfractive est de 2,623, celle de l'air étant prise pour unité (Dulong). Si le chlore contient de l'eau, celle-ci est décomposée, le chlore s'unit à l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et l'autre principe constituant de l'eau, l'oxygène, se dégage en partie, tandis qu'une autre portion forme, avec le chlore, de l'acide perchlorique. Tous les rayons lumineux ne déterminent pas l'union du chlore avec l'hydrogène. Suivant M. Drapier, c'est surtout le rayon indigo qui donne promptement lieu à cette combinaison : aussi peut-on exposer à la lumière directe un mélange de chlore et d'hydrogène contenu dans des vases colorés en rouge, en jaune ou en vert;

sans qu'il y ait combinaison. Le chlore humide, s'il a été exposé au soleil pendant quelque temps, conserve dans l'obscurité, jusqu'à un certain degré, la propriété de décomposer l'eau, tandis que le gaz humide qui n'a pas été exposé à la lumière ne la décompose pas; plus l'insolation a été longue, plus son action décomposante est énergique. La chaleur accélère la réaction, mais elle ne la provoque pas; d'ailleurs la décomposition de l'eau chlorée ne s'établit pas de suite au soleil, il faut que le contact de la lumière soit prolongé pendant un certain temps. (*Journ. de pharmacie*, mai 1846.) Ces expériences faisaient déjà pressentir qu'il existe deux sortes de chlore: le chlore préparé à l'ombre, que l'on pourrait appeler *obscur*, et le chlore *illuminé* ou *insolé*. MM. Favre et Silbermann ont établi des différences constantes et remarquables entre ces deux états du chlore: ainsi, si l'on combine le chlore *insolé* avec la potasse, il donne en chaleur 478 unités; tandis que le chlore préparé à l'ombre, ou à l'état naturel, n'en donne, en se combinant au même alcali, que 439.

La pile *électrique* la plus forte n'altère point le chlore parfaitement sec: si on le soumet à l'action de cet agent lorsqu'il est dissous dans l'eau, celle-ci est décomposée, et le chlore se rend, avec l'oxygène de l'eau décomposée, au pôle positif. Il est *électro négatif* par rapport à l'iode, et électro-positif par rapport à l'oxygène. (Voy. p. 30.)

Le gaz *oxygène* n'exerce aucune action sur lui; mais lorsque ces deux corps sont à l'état naissant, ils se combinent et donnent cinq acides que j'examinerai plus loin.

Lorsqu'on fait arriver sur du *soufre* divisé et sec un excès de chlore gazeux parfaitement desséché, il se forme constamment, et à toutes les températures, un sulfure liquide Cl S, connu sous le nom de *liqueur de Thomson*, qui l'a découvert (*bichlorure de soufre*). Il est d'un rouge brun, très-volatil, doué d'une odeur piquante excessivement désagréable, d'un poids spécifique de 1,620; il ne rougit pas le papier de tournesol parfaitement desséché; si on l'agite avec de l'eau, il la décompose, passe à l'état d'acide chlorhydrique et d'acide pentathionique: celui-ci ne tarde pas à se décomposer en acide sulfureux et en soufre qui se précipite. Il est formé de 31,09 de soufre, et de 68,91 de chlore.

Le *protochlorure* Cl S^2 est liquide, jaune, fumant à l'air, d'une odeur piquante et fétide, d'une densité de 1,687; il bout à 138°. On prépare le *bichlorure* en faisant arriver un excès de chlore sec dans une éprouvette que l'on entoure de glace et d'eau froide, et dans laquelle on a préalablement mis du soufre divisé et desséché. On obtient le proto-

chlorure de la même manière, si ce n'est que l'on arrête l'opération avant que tout le soufre soit transformé en protochlorure ; à ce moment, on décante le liquide *jaune* qui s'est produit et on le soumet à la distillation, qu'on ne pousse pas trop loin pour éviter de volatiliser le soufre.

Il existe un troisième chlorure de soufre $Cl^2 S^3$, que l'on a appelé intermédiaire, qui est le résultat de la décomposition du bichlorure par la chaleur. Il peut être considéré comme un composé des deux chlorures précédents ($Cl^3 S^4 = Cl S^2, Cl^2 S^2$).

Quant à deux autres chlorures signalés par quelques auteurs, savoir $Cl^2 S$ et $Cl^3 S$, en supposant qu'ils existent en réalité, ils ne sont pas connus à l'état de liberté.

Le chlore est absorbé par le *sélénium* à froid ; il y a élévation de température et formation d'un liquide brun, qui peut se combiner avec une nouvelle quantité de chlore et passer à l'état de perchlorure solide blanc.

Le bore qui n'a pas été fortement chauffé brûle, *même à froid*, dans le chlore gazeux sec, et fournit un gaz appelé *chlorure de bore* ou *acide chloroborique*, $Bo\ Cl^3$. Ce gaz est incolore, d'une odeur très-piquante; il éteint les corps en combustion ; sa densité est au moins de 4,035. Il répand des vapeurs à l'air, et se dissout très-bien dans l'eau, qui se décompose en donnant naissance à de l'acide borique et à de l'acide chlorhydrique, $Bo\,Cl^3,\ HO = Bo^3,\ 3\,H\,Cl$. Il est formé de 9,28 de bore et de 90,72 de chlore. On l'obtient en faisant passer du chlore gazeux sec à travers un mélange chauffé au rouge d'acide borique vitrifié et de charbon; on prépare ce mélange en carbonisant préalablement dans une cornue de l'amidon et de l'acide borique vitrifié.

Le *silicium*, chauffé dans un courant de chlore, prend feu et donne un chlorure $Si\ Cl^3$ incolore, d'une densité de 1,52, volatil, répandant des vapeurs à l'air, qui bout à 59°, et qui est décomposé par l'eau en acide chlorhydrique et en acide silicique. Il est formé de 16,71 de silicium et de 83,29 de chlore.

Le *carbone* n'exerce aucune action sur le chlore gazeux *sec*. Si l'on substitue le *charbon* ordinaire au carbone pur, et qu'on agisse à une chaleur rouge, le chlore s'empare de l'hydrogène qu'il contient, et il se forme du gaz acide chlorhydrique jusqu'à ce que le charbon ne renferme plus d'hydrogène. Le même phénomène a lieu à la température ordinaire, si l'on introduit dans un flacon plein de chlore des fragments de charbon ordinaire ; mais, dans aucun cas, le chlore *sec* et le *charbon* privé d'hydrogène ne se combinent directement. Si le chlore est humide et le charbon rouge, l'eau est décomposée, et il y a for-

mation d'acide chlorhydrique et d'acide carbonique. Il est cependant possible d'obtenir cinq chlorures de carbone, lorsque le *chlore* et le *carbone* sont placés dans des circonstances particulières.

Les formules de ces chlorures sont :

$C^2\,Cl^4$ Sous-chlorure.
$C^4\,Cl^4$ Protochlorure.
$C^4\,Cl^6$ Sesquichlorure.
$C^2\,Cl^4$ Perchlorure.
$C^{20}\,Cl^8$ Chlorure dérivé de la naphtaline.

Le protochlorure de carbone paraît être plus anesthésique et moins dangereux que le chloroforme (A. Reynoso, *Journ. de pharm.*, juin 1850).

Le gaz *hydrogène* peut se combiner avec le chlore, et donner naissance à un acide qui porte le nom d'acide *chlorhydrique* (muriatique). L'expérience doit se faire à la lumière diffuse, ou à une température élevée, car elle ne réussit pas à la température ordinaire et dans un lieu obscur. *A la lumière diffuse.* Que l'on fasse arriver *un volume* de chlore gazeux desséché au moyen du *chlorure de calcium* dans un flacon tubulé rempli d'air; bientôt le chlore, à raison de son poids, se précipitera dans le flacon et chassera tout l'air; qu'on le bouche après en avoir retiré peu à peu le tube, qu'on remplisse de gaz hydrogène desséché par le même moyen un ballon tubulé plein de mercure, et dont la capacité est égale à celle du flacon (il y aura par conséquent *un volume* d'hydrogène); si, après avoir débouché celui-ci, on introduit dans son goulot le col du ballon usé de manière qu'il s'adapte parfaitement à sa tubulure, et que l'on entoure de mastic fondu les parties qui établissent la communication de ces deux vases, on remarquera qu'au moyen de la lumière diffuse, le mélange des deux gaz ne tardera pas à s'effectuer; au bout de quelques jours, le chlore sera décoloré, et l'appareil ne contiendra plus qu'un volume de gaz acide *chlorhydrique* égal à celui des deux gaz employés; il sera transparent, incolore, fumant à l'air, et rougira la teinture de tournesol; la décoloration du chlore ne saurait être complète, si, vers le deuxième ou le troisième jour, l'appareil n'était exposé pendant vingt ou vingt-cinq minutes à l'action directe des rayons solaires. *A une température élevée.* Si on remplit un flacon contenant de l'eau avec un mélange de parties égales de chlore et d'hydrogène gazeux, et qu'on l'enflamme à l'aide d'une bougie allumée, il y a sur-le-champ détonation et formation d'une fumée blanche qui indique l'existence du gaz *acide chlorhydrique* (muriatique). Si le mélange de ces deux gaz est renfermé dans un flacon bouché, et exposé à la lumière solaire, tout à coup

il se produit une vive détonation; le flacon est brisé, et l'opérateur court les plus grands dangers, à moins que le flacon ne soit presque entièrement enveloppé dans une serviette, ou mieux encore qu'il ne soit disposé dans un local que l'on puisse éclairer à volonté par une lumière diffuse ou par une lumière solaire. On doit les détails de ces expériences intéressantes à MM. Gay-Lussac et Thénard.

D'après M. Millon, il existerait encore un autre composé de chlore et d'hydrogène $= H\,Cl^2$, que l'on obtiendrait en projetant peu à peu du bioxyde de plomb dans un tube de verre à minces parois, contenant de l'acide chlorhydrique concentré et entouré d'un mélange réfrigérant (*Journ. de pharm.*, année 1842).

Caractères distinctifs du chlore. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur les couleurs bleues végétales; 3° le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre très-divisé, brûlent dans son sein à la température ordinaire.

Le chlore est soluble dans l'eau (voy. *Eau*).

La découverte du chlore date de 1774; elle est due à Scheele, qui l'appela *acide muriatique déphlogistiqué* (1).

Usages. On s'en sert principalement pour blanchir et pour désinfecter l'air corrompu par des miasmes. Je renvoie à la chimie végétale et animale pour les détails relatifs à son emploi dans ces circonstances. On peut admettre que le chlore enlève l'hydrogène à la matière colorante; mais il arrive aussi, dans certaines circonstances, que l'eau est décomposée, que le chlore s'empare de son hydrogène, et que son oxygène, à l'état naissant, se porte sur la matière colorée pour la détruire ou la modifier. Il peut se faire aussi que le chlore se *substitue* à l'hydrogène et entre comme élément du nouveau corps qui s'est formé (voy. *Substitutions*, tome II). La médecine légale peut en retirer des avantages pour décomposer certaines matières organiques qui recèlent des poisons. Respiré pur, le *chlore* gazeux est excessivement irritant, et ne tarde pas à occasionner la mort. Mêlé avec de l'air, il provoque la toux, et détermine une affection catarrhale, suivie quelquefois d'hémoptysie; d'où il résulte qu'on ne l'emploie jamais dans cet état, à moins qu'il ne soit mêlé à beaucoup d'air; ainsi divisé, on a proposé de le faire respirer dans certains catarrhes chroniques. Dissous dans l'eau, il

(1) En même temps que Scheele faisait cette découverte, il découvrait aussi le baryum et le manganèse. L'expérience qui fournit ce triple et si remarquable résultat consistait à traiter par l'acide chlorhydrique un minerai de manganèse barytifère.

agit encore comme irritant, si la dissolution est concentrée : aussi les animaux qui en ont pris une certaine quantité ne tardent-ils pas à périr, et l'on trouve, après la mort, une vive inflammation des tissus du canal digestif avec lesquels il a été en contact. Il peut cependant être utile dans certaines circonstances, s'il est convenablement administré. Le meilleur moyen de combattre l'empoisonnement par l'acide cyanhydrique est sans contredit de faire respirer du chlore liquide étendu de quatre ou cinq parties d'eau. Braithwate dit l'avoir employé avec succès dans la scarlatine et dans d'autres phlegmasies cutanées aiguës : il faisait prendre dans la journée 8 grammes de chlore liquide étendu de 250 grammes d'eau, mais il préférait encore l'employer en frictions sur la gorge. Estribaud l'a administré avec avantage, à la dose de 24 à 32 grammes, à des prisonniers espagnols atteints de la fièvre dite putride. Nysten l'a donné avec succès à l'état liquide dans des diarrhées et des dysenteries chroniques, qui paraissaient entretenues par l'état d'atonie de la membrane muqueuse intestinale. MM. Thénard et Cluzel ont reconnu que les immersions des mains dans ce liquide suffisaient pour guérir la gale la plus invétérée ; le dernier de ces auteurs avait depuis longtemps annoncé les avantages de ce médicament dans la morsure des animaux enragés. Brugnatelli a publié depuis des observations qui lui ont fait croire qu'il pourrait être utile dans cette affection.

Extraction (voy. pl. 1re, fig. 6). On met dans un ballon *A*, auquel on adapte un tube recourbé *T*, du bioxyde de manganèse pulvérisé et de l'acide chlorhydrique liquide concentré ; on élève un peu la température, et l'on obtient du chlore gazeux, de l'eau, et du chlorure de manganèse. Le chlore arrive dans un flacon *C*, qui contient de l'eau, afin de le laver. Pour recueillir ce chlore gazeux, on le fait passer à travers un tube de verre *X*, rempli de chlorure de calcium qui le dessèche ; puis de là il se rend, à l'aide d'un tube droit *p*, dans un flacon *M*, rempli d'air. Bientôt l'air, beaucoup plus léger que le chlore, sera chassé. On peut encore le recevoir sous des cloches pleines d'eau ; mais dans ce cas, l'eau dissout une partie du gaz. — *Théorie.* L'acide chlorhydrique et le bioxyde peuvent être représentés par

Acide chlorhydrique	= 2 Hydrogène +	{ Chlore		+ Chlore.
Bioxyde de manganèse	= 2 Oxygène +	{ Manganèse.		
	2 Eau.	Chlorure de mang. + Chlore.		

L'hydrogène de l'acide chlorhydrique s'empare de l'oxygène du bioxyde pour former de l'eau ; une portion de chlore est mise à nu ; une

autre portion s'unit au manganèse et produit du chlorure de manganèse.

$$\frac{\text{Mn O}^2}{\text{Bioxyde de mangan.}},\ \frac{2\,\text{HCl}}{\text{A. chlorhydriq.}} = \frac{\text{Mn Cl}}{\text{Chlorure de mangan.}},\ \frac{2\,\text{HO}}{\text{Eau.}},\ \frac{\text{Cl}}{\text{Chlore.}}$$

Les chiffres qui suivent donneront une idée plus exacte de cette opération.

Proportions réagissantes.		Quantités produites.	
1 de bioxyde de mangan.	545,780	1 de chlore.	443,200
2 d'acide chlorhydrique.	911,400	2 d'eau.	225,000
	1457,180	1 de protoch. de mangan. { 1 chlore. 443,200 ; 1 mang. 345,780 }	788,980
			1457,180

Pour préparer l'eau chlorée (dissolution aqueuse de chlore), on se sert d'un matras armé d'un tube de sûreté et placé sur un fourneau dans lequel on introduit du bioxyde de manganèse réduit en fragments. Ce matras communique avec un appareil de Wolf (voy. pl. 3, fig. 1re), dans les flacons duquel on met de l'eau distillée. Les choses ainsi disposées, et l'appareil bien luté, on verse par petites quantités à la fois dans le ballon *A*, de l'acide clorhydrique dans la proportion de 100 parties d'acide pour 30 de bioxyde de manganèse. On chauffe doucement : le chlore se dégage à l'état de gaz, traverse l'eau du premier flacon *B*, passe dans le deuxième *D*, se dissout dans l'eau, et lorsque celle-ci en est saturée, se porte sur le troisième *F*, etc.

On peut encore préparer le chlore à l'aide d'un mélange de sel marin, de bioxyde de manganèse, d'eau et d'acide sulfurique. — *Théorie.* Un équivalent d'oxygène du bioxyde de manganèse se porte sur le sodium pour le transformer en protoxyde ; le chlore du chlorure se dégage, tandis que l'acide sulfurique se combine avec le protoxyde de sodium et avec le protoxyde de manganèse provenant du bioxyde de ce métal, qui a perdu un équivalent d'oxygène.

$$\frac{\text{Na Cl}}{\text{Chl. de sod.}},\ \frac{2\text{SO}^3,\text{HO}}{\text{A. sulfurique.}},\ \frac{\text{Mn O}^2}{\text{Biox. de mang.}} = \frac{\text{Na O, SO}^3}{\text{Sulf. de soude.}},\ \frac{\text{Mn O, SO}^3}{\text{Sulf. de mang.}},\ \frac{\text{Cl}}{\text{Chlore.}},\ \frac{2\text{HO}}{\text{Eau.}}$$

DU BROME. Br. Équivalent = 978,20.

(De βρῶμος, mauvaise odeur.)

Le brome a été découvert en 1826, par M. Balard, dans les eaux mères des salins, où il existe en quantité variable à l'état de bromure de magnésium. On le trouve encore dans les eaux de la mer Morte et de Bourbonne-les-Bains ; les salines d'Allemagne, et surtout celles de Theodors-

Hale, en fournissent beaucoup. Il existe aussi dans les végétaux et les animaux qui vivent dans la Méditerranée, dans l'éponge marine, dans les cendres du *ianthina violacea*, mollusque de Sainte-Hélène, dans les eaux mères du varech, dans le cadmium de Silésie, dans un minerai de zinc, au Pérou, à l'état de bromure d'argent, etc. Il est probable qu'il accompagne souvent, sinon toujours, l'iode, et qu'on en découvrira partout où ce dernier corps existe.

Le brome est liquide à la température ordinaire, d'un rouge noirâtre quand il est vu en masses et par réflexion, et d'un rouge hyacinthe lorsqu'on l'interpose en couches minces entre l'œil et la lumière. Il a une odeur pénétrante très-désagréable, sa saveur est des plus fortes; son poids spécifique est de 2,966.

Il décolore le tournesol et le sulfate d'indigo sans les rougir, et colore fortement la peau en jaune.

Il est très-volatil, et entre en ébullition à 63°, d'après M. Pierre; la vapeur rutilante qu'il fournit est très-foncée, et d'une couleur semblable à celle de l'acide hypoazotique. A la température de 22° — 0°, il peut se solidifier et devenir très-dur en un instant; alors il offre une structure cristalline, une couleur gris de plomb, et il se brise par le choc. Il n'est point conducteur du *fluide électrique*; il n'agit point directement sur l'*oxygène*, toutefois il existe un composé d'oxygène et de brome (acide bromique) que l'on obtient par des moyens indirects. Il suffit de verser du brome sur du *soufre* sublimé pour obtenir un sulfure de brome liquide, d'un aspect huileux. Le *sélénium* se combine avec lui à froid, et donne un bromure solide, d'un rouge brun, qui répand des vapeurs à l'air.

M. Poggiale est parvenu à combiner le brome avec le *bore*. Le bromure $BoBr^3$ est gazeux, incolore, d'une odeur très-piquante, d'une saveur très-acide, analogue à celle de l'acide chlorhydrique; il rougit fortement le tournesol, éteint les corps en combustion, et répand à l'air des vapeurs blanches. Il est indécomposable par la chaleur. Mis dans l'eau, il la décompose et fournit de l'acide borique et de l'acide bromhydrique. Il brûle avec une flamme verte nuancée de bleu, si on l'enflamme avant que les vapeurs blanches se soient déposées ou qu'elles aient été dissoutes dans l'eau. Le chlore enlève le bore à ce gaz. On l'obtient en faisant passer des vapeurs de brome pur à travers un mélange d'acide borique vitrifié et de charbon chauffé au rouge. (*Journ. de pharm.*, mai 1846.)

Le *carbone* paraît être sans action sur lui; toutefois il est possible d'obtenir un composé de brome et de carbone en décomposant le periodure de carbone par le brome. L'*hydrogène* n'agit sur lui ni à la tempé-

rature ordinaire, ni sous l'influence des rayons lumineux; il se combine, au contraire, avec lui, et forme de l'acide bromhydrique, si on expose le mélange à la flamme d'une bougie, ou si on introduit une tige de fer en ignition.

Le brome s'unit au *chlore* à la température ordinaire, et donne un chlorure liquide jaune rougeâtre, très-odorant, volatil, et soluble dans l'eau.

Caractères distinctifs du brome. 1° Ses propriétés physiques; 2° sa grande volatilité et la vapeur rutilante qu'il fournit; 3° lorsqu'on le combine à froid en *très-petites proportions* avec un peu de phosphore, il y a production d'une flamme très-vive.

Extraction. On verse sur un mélange pulvérisé de bromure de potassium et de bioxyde de manganèse, placé dans un petit appareil distillatoire, de l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau; on chauffe, et il se dégage aussitôt des vapeurs rutilantes de brome qui viennent se condenser dans l'eau froide, dont on a rempli le récipient; à la fin de l'expérience, on sépare le brome, qui occupe le fond du récipient, et on le distille sur du chlorure de calcium, pour le priver de l'eau qu'il pourrait retenir. — *Théorie.* Le bioxyde de manganèse cède un équivalent d'oxygène au potassium, qu'il transforme en protoxyde; l'acide sulfurique s'empare de cet oxyde pour former du sulfate de protoxyde de potassium; le brome devenu libre se dégage; d'autre part, le protoxyde de manganèse provenant de la décomposition du bioxyde s'unit avec une autre portion d'acide sulfurique, et donne naissance à du sulfate de protoxyde de manganèse.

$$\underbrace{2\,SO^3, HO}_{\text{A. sulfurique.}},\ \underbrace{KBr}_{\text{Bromure.}},\ \underbrace{Mn\,O^2}_{\text{Bioxyde.}} = \underbrace{KO, SO^3}_{\text{Sulf. de pot.}},\ \underbrace{Mn\,O, SO^3}_{\text{Sulf. de mang.}},\ \underbrace{2\,HO}_{\text{Eau.}},\ \underbrace{Br}_{\text{Brome.}}$$

Le brome agit sur l'économie animale à la manière des poisons irritants, et à peu près comme l'iode : aussi a-t-il été employé comme antiscrofuleux et contre le goître (voy. mon *Traité de médecine légale*, t. III, 4e édit.). Il sert à la préparation des plaques daguerriennes.

DE L'IODE. I. Équivalent. = 1578,20.

(De ἰώδης, violet.)

L'iode est un corps simple, découvert dans la soude de varech, en 1811, par Courtois, salpêtrier de Paris. On l'a déjà trouvé à l'état d'iodure de mercure et d'iodure d'argent, uni au sulfure de plomb dans l'*argent*

vierge de *serpentine*. Il existe dans l'eau de la mer Méditerranée, de l'Océan, de la Baltique, dans l'eau de plusieurs salines, dans les eaux minérales sulfureuses, dans le plomb blanc de la mine de *Catorce* en Amérique, dans l'azotate de soude naturel, qui renferme un peu d'iodure de sodium et une proportion plus forte d'iodate de soude. La houille et le coke en contiennent aussi assez abondamment pour qu'on puisse espérer l'obtenir économiquement (Bussy). On le trouve également dans les fucus, les ulves, où il est à l'état d'iodure de potassium. M. Chatin vient de prouver *que toutes les plantes qui croissent dans l'eau douce* en contiennent. Déjà l'on savait que les *agaves*, les *romeritos* (sorte de barille qui végète dans les jardins flottants des lacs d'eau douce des environs du Mexique), que le cresson (*nasturtium officinale*), que les cendres de betteraves et de certaines conserves recueillies dans un cours d'eau douce, en renferment. Il existe également dans l'éponge, dans le foie de morue, dans divers mollusques marins, et dans plusieurs polypiers. M. Chatin en a découvert tout récemment dans des alcyonelles, des éponges d'eau douce, ainsi que dans beaucoup d'autres animaux appartenant aux groupes des amorphes, des rayonnés, des articulés, et des vertébrés. Enfin, d'après ce professeur, on trouverait encore de l'iode dans l'eau de l'Ourcq, de la Seine, de la Marne, de l'Oise, du puits de Grenelle, et dans les étangs de Ville-d'Avray et de Meudon. (Voy. les *Comptes rendus des séances de l'Acad. des sciences*, nos du 22 avril et du 6 mai 1850.) Quoi qu'il en soit, on n'a jamais trouvé l'iode à l'état de pureté; presque toujours il est combiné avec un métal et notamment avec du potassium.

L'iode est solide à la température ordinaire; il est sous forme de petites lames d'une couleur grise bleuâtre, d'un éclat métallique, d'une faible ténacité, et ayant l'aspect de la plombagine; sa saveur est âcre, son odeur a de l'analogie avec celle du chlore; son poids spécifique est de 4,948 à 16° c., et celui de sa vapeur de 8,716 (Dumas). Sa forme cristalline paraît être l'octaèdre allongé à base rhomboïdale. Le meilleur moyen pour obtenir de beaux cristaux d'iode consiste à abandonner une dissolution d'acide iodhydrique au contact de l'air dans un flacon ouvert; l'oxygène de celui-ci s'unit à l'hydrogène de l'acide, et l'iode se dépose.

Il détruit les couleurs végétales et colore la peau et le papier en jaune, mais cette couleur ne tarde pas à disparaître.

L'iode, mis en contact avec le *calorique*, fond à 107°; il se volatilise entre 175 et 180°, et il répand des vapeurs violettes très-belles, que l'on peut apercevoir facilement en mettant une certaine quantité d'iode sur

une plaque de fer ou dans un ballon de verre que l'on a fait chauffer. Lorsqu'on recueille ces vapeurs dans une cloche ou dans un récipient, on remarque qu'elles se condensent pour former de nouveau les lames cristallines. L'iode donne même des vapeurs très-sensibles à la température ordinaire. La *lumière* ne l'altère point. Il est *électro-négatif* par rapport à l'hydrogène, et *électro-positif* par rapport au soufre et à l'oxygène (voy. pag. 30).

Le gaz *oxygène* n'agit sur lui ni à froid ni à une température élevée, à moins que ces deux corps ne soient mis en contact à l'état naissant; car alors ils se combinent et peuvent donner deux acides, l'acide iodique et l'acide periodique.

On peut combiner l'iode avec le *soufre*. Le sulfure d'iode obtenu est d'un gris noir, amorphe ou cristallisé en prismes, décomposable à la lumière et à l'air : ce dernier agent, à la température et à la pression ordinaires, le transforme, au bout de quelques jours, en iode qui se volatilise, et en soufre qui reste; à une température élevée, cette décomposition a lieu instantanément. On emploie avec succès ce sulfure, sous forme de pommade, dans plusieurs maladies de la peau, et notamment contre la gale. On doit à M. Luna, professeur espagnol et savant distingué, un travail intéressant sur ce sulfure, qu'il propose de préparer ainsi : On triture, dans un mortier de verre, une partie de soufre, et l'on ajoute successivement, et par petites portions, huit parties d'iode sec; lorsque le mélange est devenu homogène, on le chauffe dans une capsule de porcelaine; dès qu'il est fondu, on le verse dans des moules en fer-blanc ou en porcelaine, semblables à ceux dont on se sert pour obtenir le beurre de cacao, et quand il est refroidi, on l'introduit dans des vases opaques que l'on bouche parfaitement.

Le *bore* est sans action sur l'iode.

L'iode n'exerce à froid aucune action sur le *charbon;* mais placé dans des circonstances particulières, il peut s'unir avec lui, et donner naissance à deux composés, le periodure et le protiodure de carbone, découverts par Sérullas.

Le *sulfure de carbone* liquide (liqueur de Lampadius) dissout l'iode à froid, et donne un liquide *d'un beau violet;* il suffit de verser ce sulfure dans de l'eau saturée d'iode pour qu'il enlève tout l'iode à l'eau : aussi voit-on la dissolution aqueuse se décolorer, et le sulfure de carbone se précipiter et former une couche d'un beau violet. Par l'évaporation de ce liquide violet, à la température ordinaire, le sulfure de carbone se volatilise, et l'iode cristallise. (Lassaigne.)

Le gaz *hydrogène* n'exerce aucune action sur l'iode à froid; mais à

une température rouge, il peut se combiner avec lui, et donner naissance à du gaz acide iodhydrique.

Si l'on projette de l'iode dans un flacon plein de *chlore* gazeux, il se forme aussitôt du protochlorure d'iode I Cl, brun, demi-liquide, contenant peut-être un peu d'iode en excès; car si l'on fait arriver un courant de gaz chlore sur ce composé, il se décolore peu à peu, devient blanc jaunâtre, répand une odeur irritante, et constitue le perchlorure d'*iode*, $I\ Cl^3$, solide, cristallisable et déliquescent.

L'iode est soluble dans l'eau pure, mais en petite quantité, dans la proportion de 7 sur 1,000 environ de son poids. Lorsque l'eau est chargée d'un sel, de chlorhydrate ou d'azotate d'ammoniaque plus particulièrement, elle en dissout une plus grande quantité, quoique, suivant Gay-Lussac, ce phénomène soit indépendant de toute décomposition.

Caractères distinctifs. Indépendamment de ses propriétés physiques, qui, à la rigueur, serviraient seules à le faire reconnaître, on peut le distinguer de tous les autres corps : 1° par les vapeurs violettes qu'il fournit lorsqu'on le volatilise; 2° par la belle couleur bleue qu'il communique à une dissolution d'amidon dans l'eau ; ce moyen est si sensible qu'il permet de retrouver des traces d'iode qui ne pourraient être décelées par d'autres agents ; il faut toujours opérer avec des liqueurs plutôt acides qu'alcalines ; le corps bleu, formé pa[illegible] de l'action de l'iode sur l'amidon, devient blanc lorsqu'on le chauffe jusqu'à 90° c. ; celui-ci reprend la couleur bleue dès qu'on le fait refroidir; si, au contraire, on le fait bouillir pendant quelques minutes, il se décolore entièrement pour ne plus reprendre sa première coloration; dans ce dernier cas, il s'est formé de l'acide iodhydrique qui reste dans la liqueur. (Voy. tome II, article *Amidon.*)

Il sert à la préparation des plaques daguerriennes. Il doit être rangé parmi les stimulants ; il agit directement sur le système reproducteur, et particulièrement sur l'utérus, d'après Coindet : aussi est-il regardé comme un des emménagogues les plus actifs. A la dose de 4 à 6 grammes, il détermine l'ulcération de la membrane muqueuse de l'estomac, et la mort. (Voy. mon *Traité de médecine légale,* tome III, 4e édit.) Des observations nombreuses ont prouvé qu'il pouvait faire disparaître complétement ou incomplétement la plupart des goîtres, et que son usage était également suivi de succès dans une multitude d'affections scrofuleuses, dans les indurations des testicules, dans la blennorrhagie, etc. Il peut être employé à l'intérieur, à la dose de 5 centigrammes dissous dans 400 grammes d'eau distillée, mêlée à 6 centigrammes de sel commun ; extérieurement on le prescrit soit en solution iodurée plus chargée d'iode, soit sous forme

de pommade, dans laquelle on fait entrer aussi l'iodure de potassium, l'iodure de soufre, ou les iodures de mercure. Il serait imprudent d'administrer à l'intérieur une forte dose d'iode, qui ne manquerait pas d'agir comme poison, ainsi que je l'ai déjà dit (voy. *Iodure de potassium*).

Extraction. Après avoir dissous dans l'eau toutes les matières solubles contenues dans le produit de la calcination de certains fucus et varechs, on évapore la liqueur jusqu'au point où elle laisse cristalliser les sels qu'elle contient, et en particulier le carbonate de soude; on décante, et l'on obtient ainsi toute la liqueur surnageante, qui porte le nom d'eau mère de soude de varech. Cette eau contient plusieurs substances, et entre autres du sel marin et de l'iodure de potassium (composé d'iode et de potassium). On la concentre et on l'introduit dans une cornue avec une certaine quantité de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique concentré; on adapte au col de cette cornue une allonge et un ballon bitubulé, et on chauffe doucement. Bientôt l'iode se volatilise sous forme de vapeurs violettes, et vient se condenser dans le col de la cornue ou dans le récipient, en lames bleuâtres, cristallines, qu'il faut laver avec de l'eau contenant un peu de potasse pour le débarrasser d'une certaine quantité d'acide sulfurique qu'il renferme; ensuite on le fait sécher en le pressant entre deux feuilles de papier, et on le distille de nouveau; il reste dans la cornue du sulfate de potasse et du sulfate de protoxyde de manganèse. Suivant M. Gaultier de Claubry, le *fucus saccharinus* fournit plus d'iode que les autres espèces dont il a fait l'analyse. — *Théorie.* Le bioxyde de manganèse cède un équivalent d'oxygène au potassium de l'iodure et le transforme en protoxyde de potassium qui s'unit à l'acide sulfurique; l'iode est mis à nu; le protoxyde de manganèse provenant du bioxyde décomposé, se combine avec une autre portion d'acide sulfurique et forme du sulfate de protoxyde. Ainsi :

$$\underset{\text{Acide sulfurique.}}{\underline{2\,SO^3,\,2\,HO}},\ \underset{\text{Iod. de pot.}}{\underline{KI}},\ \underset{\text{B. de mang.}}{\underline{Mn\,O^2}} = \underset{\text{Sulf. de pot.}}{\underline{KO\,SO^3}},\ \underset{\text{Sulf. de mang.}}{\underline{Mn\,O,\,SO^3}},\ \underset{\text{Eau.}}{\underline{2\,HO}},\ \underset{\text{Iode.}}{\underline{I}}$$

En procédant ainsi, il se produit, d'après M. Soubeiran, une certaine quantité de chlorure d'iode, parce que les eaux mères contiennent des chlorures qui sont décomposés en mettant du chlore à nu, ce qui occasionne une perte.

M. Persoz, après avoir examiné et discuté le procédé qui vient d'être décrit et ceux qui ont été proposés soit par M. Soubeiran, soit par MM. Labiche et Chantrel, donne la préférence au suivant, aussi bien

pour extraire l'iode des eaux mères de la soude de varech, que pour retirer celui que renferment les eaux des bains iodurés dans la composition desquels on l'a fait entrer, et même de l'urine des malades soumis à un traitement ioduré. (*Journal de pharmacie*, août 1847.)

On commence par faire passer du gaz acide sulfureux dans les eaux iodurées, jusqu'à ce qu'elles exhalent une légère odeur; on fait alors dissoudre successivement dans la liqueur 1 partie de sulfate de bioxyde de cuivre et une partie de bisulfite de soude; on l'abandonne ensuite à elle-même ou on la fait bouillir, suivant que l'on désire avoir immédiatement, ou seulement au bout de quelques heures, un précipité de *protoiodure* de cuivre; on lave celui-ci sur un filtre, on le dessèche, et on extrait l'iode en le calcinant en vases clos, après l'avoir mélangé à deux équivalents de bioxyde de manganèse.

Théorie. Le sulfate de bioxyde de cuivre et le bisulfite de soude se décomposent et donnent du sulfate de soude et du *sulfite de bioxyde* de cuivre insoluble; celui-ci se précipiterait s'il n'y avait pas dans la liqueur un excès d'acide sulfureux, et l'opération serait manquée; cet acide agit encore en ramenant le sulfite de bioxyde à l'état de sulfite de protoxyde; c'est sur celui-ci que doit agir l'iodure de potassium. En vertu de la loi des doubles décompositions, il se formera du sulfite de potasse soluble et du protoiodure de cuivre insoluble. L'acide sulfureux offre encore l'avantage de décolorer les liqueurs et de transformer en iodure de potassium l'iodate de potasse qu'elles pourraient contenir. (Voy. le *Journal de pharmacie* de janvier 1837 pour un autre procédé d'extraction de l'iode, donné par M. Barruel.)

L'iode est rarement pur; quand il est entièrement soluble dans l'alcool et volatil sans résidu, il retient encore des quantités notables de fer; on reconnaît très-bien ce métal en faisant bouillir, pendant quelque temps, l'iode avec de l'acide chlorhydrique affaibli; mais on n'enlève pas ainsi tout le fer: on n'y parvient qu'en traitant l'iode tenu en suspension dans quinze ou vingt fois son poids d'eau par un courant rapide de gaz acide sulfhydrique; tout le fer se trouve dans le soufre déposé. Pour obtenir l'iode pur, on sature par la potasse l'acide iodhydrique qui reste dans la liqueur, et l'on fait arriver du chlore en excès dans l'iodure de potassium dissous; quand l'iode qui s'est précipité a été redissous par un excès de chlore, on verse cette liqueur dans une autre dissolution d'iodure de potassium, contenant au moins trois fois plus d'iodure que la première. L'iode se précipite; il est ensuite recueilli, lavé et séché. (Millon, *Ann. de ch. et de phys.*, tome IX; 1843.

DU PHOSPHORE. Ph. Équivalent = 400.

(De φῶς, lumière, parce qu'il est lumineux dans l'obscurité.)

Le phosphore n'a jamais été trouvé pur dans la nature; il entre dans la composition de plusieurs produits minéraux et animaux; combiné avec l'oxygène, le carbone, l'azote et l'hydrogène, il constitue la laitance de carpe et une partie de la matière cérébrale et des nerfs; uni à l'oxygène et à la chaux, il fait la base de la portion dure du squelette des animaux et de toutes les parties ossifiées. Le phosphate de chaux, qui existe si abondamment en Estramadure, et plusieurs autres phosphates métalliques que l'on trouve dans la nature, contiennent également du phosphore.

Le phosphore pur est un corps solide, transparent ou demi-transparent, d'un aspect corné, incolore (1), flexible, et assez mou pour céder au couteau; on le raye facilement avec l'ongle; il a une odeur d'ail très-sensible, il paraît insipide; son poids spécifique est de 1,840; la densité de sa vapeur à 500° c. est de 4,355.

Si l'on met du phosphore au fond d'une fiole contenant de l'eau, et qu'on élève la *température* jusqu'à 44°,2 c., il entre en fusion et il est transparent comme une huile blanche; si on le laisse refroidir très-lentement, il conserve sa transparence et se solidifie; toutefois il n'est pas rare de voir le phosphore, ainsi fondu, rester liquide pendant plusieurs minutes au milieu d'une eau dont la température n'est que de 12° ou 15° c.; mais il se solidifie aussitôt qu'on le touche avec un corps étranger. D'après M. Thénard, le phosphore chauffé jusqu'à 70° et refroidi subitement devient noir; pour que cela ait lieu, il faut agir sur du phosphore distillé au moins trois ou quatre fois, et dans certains cas huit à dix. Si on rompt la pellicule qui se forme à la surface du phosphore fondu, au moment où il va se figer, et que l'on fasse écouler les parties encore liquides, il ne cristallise qu'avec la plus

---

(1) Quand le phosphore est jaunâtre, jaune verdâtre ou brunâtre, qu'il a été conservé *à l'abri du contact de la lumière*, et qu'il ne doit par conséquent pas sa couleur à cet agent, ces colorations dépendent, d'après Dupasquier, d'une certaine quantité de phosphure d'arsenic : cet arsenic provient de l'acide sulfurique employé pour obtenir le phosphate acide de chaux (*Journ. de pharm.*, septembre 1844). Dupasquier aurait dû dire que, l'acide sulfurique du commerce étant rarement arsenical, les colorations dues à cette cause doivent être fort rares.

grande difficulté; on obtient, au contraire, facilement des cristaux de phosphore en le dissolvant dans les huiles essentielles et surtout dans le sulfure de carbone. Si, lorsqu'il est fondu dans l'eau chaude, on agite pendant quelque temps la fiole qui le contient, il se convertit en une poudre que l'on a employée en médecine; cette poudre est bien autrement ténue si, au lieu d'eau, on a employé de l'alcool à 36 degrés. Soumis à une température d'environ 290°, le phosphore se volatilise et peut être distillé (voy. pl. 3, fig. 6); on fait ette expérience dans une atmosphère d'hydrogène : on maintient un courant de ce gaz dans une petite cornue tubulée, dans laquelle on a placé une vingtaine de grammes de phosphore, et qui communique avec un récipient également tubulé et portant un tube recourbé, dont l'extrémité plonge dans un vase rempli d'eau; lorsque l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par l'hydrogène, on chauffe la cornue avec quelques charbons rouges, et la distillation du phosphore a lieu rapidement : par ce moyen, le phosphore volatilisé peut se condenser sans avoir le contact de l'air, qui l'enflammerait. Si le phosphore est soumis pendant longtemps à une température de 240° à 250°, il devient rouge.

La *lumière* solaire change en rouge la couleur blanche du phosphore pur renfermé dans de l'eau privée d'air, dans de l'huile d'olives, de l'esprit-de-vin ou de l'éther, etc., sans que le phosphore passe à l'état d'acide; le même phénomène a lieu lorsque le phosphore est placé sous une cloche vide ou dans le vide d'un baromètre : dans ce dernier cas, il se dépose en paillettes brillantes contre les parois de l'instrument. Le phosphore rouge est plus dense que le phosphore ordinaire; son poids spécifique est de 1,964. Il est inaltérable à l'air, insoluble dans l'éther et dans l'alcool. Il est moins combustible que le phosphore ordinaire, ne donne aucune lueur dans l'obscurité, et ne s'enflamme à l'air libre qu'à la température de 260°. Schroeter, à qui l'on doit ces détails, a reconnu que la production de cette matière rouge résulte d'une transformation isomérique du phosphore, qui jouit de propriétés nouvelles et très-différentes de celles qu'il possède dans l'état ordinaire. On peut encore obtenir ce phosphore rouge par l'action d'une faible lumière diffuse.

Le *fluide électrique* agit sur le phosphore, qui a le contact de l'air comme le calorique; du reste, ce corps simple est *électro-positif* par rapport à l'azote, et *électro-négatif* par rapport au bore et au carbone (voy. page 30).

Le *gaz oxygène,* très-sec et extrêmement pur, n'exerce aucune action sur lui, à une température qui ne dépasse pas 27°, et sous la pression

ordinaire de l'atmosphère; mais si on diminue la pression, lors même que le thermomètre marque 20, 15, 10 ou 6°, le phosphore se combine avec le gaz, brûle, devient lumineux dans l'obscurité, et se transforme en acide *hypophosphorique*. Cette phosphorescence est-elle le résultat de la combinaison lente du phosphore avec l'oxygène? Berzelius ne le pensait pas, et il l'attribuait à la vaporisation du phosphore; en effet, disait-il, le phosphore luit dans les gaz azote et hydrogène purs, et même dans le vide barométrique, et il continue à luire jusqu'à ce que l'espace où la phosphorescence se produit soit saturé de vapeurs de phophore. Cependant quelques expériences récentes de Fischer tendent à prouver que la phosphorescence du phosphore est due réellement à son oxydation. Quoi qu'il en soit, la combinaison du phosphore avec l'oxygène à froid est d'autant plus facile que la diminution de pression est plus considérable: aussi l'opère-t-on à merveille lorsqu'on introduit dans le vide barométrique du phosphore avec quelques bulles de gaz oxygène; toutefois elle cesse de se produire si la température est à 5 + 0° ou au-dessous. Si, au lieu de diminuer la pression, on l'augmente, l'oxygène ne se combine avec le phosphore qu'à une température au-dessus de 27°. Enfin la combustion du phosphore dans l'oxygène peut encore avoir lieu au-dessous de 27°, lorsque l'on mêle ce gaz avec une plus ou moins grande quantité d'un autre gaz, tel que de l'azote, de l'hydrogène ou de l'acide carbonique, qui agissent de la même manière que la diminution de pression; on doit la plupart de ces détails à M. Bellani de Monza.

Si l'on place un fragment de phosphore dans une petite coupelle, et qu'on l'introduise dans un flacon rempli de gaz *oxygène*, après l'avoir enflammé, il se dégage beaucoup de calorique et une lumière des plus vives; l'oxygène est absorbé par le phosphore, et il en résulte un nuage dense, d'une couleur blanche, qui n'est autre chose que de l'acide phosphorique susceptible de rougir la teinture de tournesol. Une portion de phosphore employé passe à l'état d'oxyde rouge et tapisse l'intérieur de la coupelle. Cet acide, cet oxyde, et l'acide hypophosphorique, sont les seuls produits qui résultent de l'action directe du phosphore sur le gaz: on connaît cependant plusieurs autres composés de phosphore et d'oxygène que l'on obtient par des moyens indirects: tels sont les acides hypophosphoreux et phosphoreux, et l'oxyde jaune de phosphore. Enfin, si l'on frotte un morceau de phosphore avec un corps quelconque, au milieu de l'air, le phosphore prend feu immédiatement.

Le *soufre* peut, en se combinant avec le phosphore, donner naissance à plusieurs composés plus fusibles que le phosphore; tels que $Ph^4 S$, $Ph^2 S$, $Ph^2 12 S$, $Ph^2 S^3$, $Ph^2 S^5$ (Berzelius, *Journ. de pharm.*, an-

née 1843). Pour les obtenir, on broie les deux corps dans un mortier de porcelaine, en ajoutant de l'eau tiède.

Le phosphore fondu dissout le *sélénium ;* les séléniures formés décomposent l'eau. Le *bore* ne se combine pas avec le phosphore. On ne connaît pas bien l'action du *carbone* sur ce corps.

Le phosphore, mis en contact avec le gaz *hydrogène,* se combine en partie avec lui et forme de l'hydrogène phosphoré ; cette combinaison a lieu bien plus facilement lorsque l'hydrogène prend naissance sous l'influence du phosphore. Le *chlore* s'unit en deux proportions avec le phosphore, et donne naissance à deux chlorures. On obtient le *perchlorure,* $Ph\,Cl^5$, en traitant le phosphore directement par le chlore gazeux ; il est surtout caractérisé par la propriété qu'il possède de décomposer l'eau avec une grande rapidité, en produisant des acides chlorhydrique et phosphorique.

$$\underbrace{Ph\,Cl^5}_{\text{Perchlorure.}},\ \underbrace{5\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{Ph\,O^5}_{\text{Acide phosphorique.}},\ \underbrace{5\,HCl.}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Il est blanc, solide, cristallin, et bout à 148°. Il est formé de 15,29 de phosphore, et de 84, 71 de chlore.

On prépare le *protochlorure,* $Ph\,Cl^3$, en dissolvant à chaud un excès de phosphore dans le perchlorure ; par le refroidissement, tout le phosphore non combiné se précipite ; il devient facile alors de le séparer ; on parvient aussi à opérer cette séparation en distillant à une douce chaleur dans des vases bien secs. Ce protochlorure est liquide, incolore, fumant à l'air, d'une densité de 1,45 ; il bout à 78°. Il est formé de 23,13 de phosphore, et de 76,87 de chlore.

Le phosphore se combine avec le *brome* à la température ordinaire, avec dégagement de beaucoup de chaleur et de lumière, et produit deux bromures, dont l'un est liquide et l'autre solide. Il y aurait quelque danger à opérer sur plus de 10 ou 12 centigrammes de chacun de ces corps, parce que le mélange *enflammé* serait projeté au loin instantanément.

Le phosphore s'unit à l'*iode* en diverses proportions et avec dégagement de chaleur et de lumière. Lorsqu'on met ensemble, dans un tube de verre, une partie de phosphore et huit parties d'iode, on obtient un iodure d'un rouge orangé brun, fusible à environ 100°, volatil à une température plus élevée, et servant à la préparation de l'acide iodhydrique. L'*iodure phosphoreux* de Berzelius contient douze parties d'iode pour une de phosphore, et l'*iodure phosphorique* vingt.

Caractères distinctifs du phosphore. 1° Ses propriétés physiques ; 2° il brûle à chaud dans le gaz oxygène ou dans l'air, avec grand éclat,

et donne des vapeurs blanches d'acide phosphorique et de l'oxyde rouge de phosphore fixe.

Le phosphore a été découvert par Brand, de Hambourg, en 1669.

Usages. Le phosphore est employé pour faire l'analyse de l'air et pour la construction des briquets phosphoriques. Parmi les moyens proposés pour faire ces briquets, le plus simple consiste à remplir d'eau à 70° ou à 80° un petit flacon de cristal, et à y introduire de petits fragments de phosphore; ceux-ci fondent, occupent la partie inférieure du flacon, et chassent l'eau. Lorsque la majeure partie de celle-ci est expulsée, le petit appareil se trouve presque rempli de phosphore fondu: alors on le laisse refroidir en tenant le flacon dans l'eau, et on le bouche lorsqu'il est froid. Chaque fois que l'on veut se servir de cet instrument, on introduit dans le flacon l'extrémité d'une allumette soufrée, afin de détacher quelques molécules de phosphore; on frotte cette extrémité sur un bouchon de liége: par ce moyen, la température se trouve élevée, et le phosphore s'enflamme. Ces briquets, à moins d'être parfaitement bouchés, ne peuvent pas servir longtemps, parce que le phosphore absorbe promptement l'oxygène de l'air et passe à l'état d'acide hypophosphorique déliquescent. Les allumettes *phosphoriques,* dites chimiques, seront décrites à l'article *Chlorate de potasse.*

On emploie encore le phosphore pour faire une *pâte* avec laquelle on détruit promptement et à coup sûr les *rats,* les souris, les mulots, etc., quand on l'a étendue en couches légères sur des tranches de pain très-minces. Ces animaux la mangent avec avidité. Si on l'a hachée avec des vers, elle détruit parfaitement les taupes, les loirs, les grillons, etc. On l'obtient avec 20 grammes de phosphore, 400 d'eau bouillante, 400 de farine de blé, de seigle ou de sarrazin, 400 de suif fondu, 200 d'huile de noix, et 250 de sucre en poudre. On peut la colorer avec du noir de fumée. (Aug. Dubois, *Journ. de pharm.*, août 1849.)

Action du phosphore sur l'économie animale. Le phosphore, à petites doses, doit être regardé comme un excitant volatil puissant, dont l'action est très-prompte, très-intense, mais peu durable; il augmente l'activité de tous les systèmes de l'économie animale, et principalement du système nerveux. Les expériences d'Alphonse Leroy, de Pelletier et de Bouttatz, prouvent qu'il irrite les organes de la génération et qu'il éveille singulièrement l'appétit vénérien. Il a été administré dans les maladies asthéniques, aiguës ou chroniques, où il ne faut exciter que momentanément, mais d'une manière très-intense: ainsi son emploi a été, assure-t-on, suivi de succès dans les fièvres dites ataxiques et adynamiques,

avec prostration extrême des forces vitales, dans les différentes complications de ces mêmes fièvres, dans les fièvres intermittentes opiniâtres, les affections rhumatismales et goutteuses, la suppression des règles, la chlorose, et les infiltrations avec atonie de la fibre; mais particulièrement dans l'apoplexie, la syncope, et dans plusieurs maladies nerveuses, telles que la paralysie, les convulsions épileptiques, la manie, la céphalalgie opiniâtre, la goutte sereine, et la cardialgie. La dose de ce médicament ne doit pas être portée au delà de 5 centigrammes dans les vingt-quatre heures, et l'on doit rejeter les préparations où il n'est que suspendu, telles que les pilules, les loochs, les électuaires, les émulsions, les conserves, etc. La manière la plus convenable de l'administrer est de le faire dissoudre dans de l'éther sulfurique, en y ajoutant un peu d'huile essentielle aromatique. On doit suspendre son usage s'il fait éprouver une ardeur à l'estomac, ou s'il occasionne des vomissements Il est très-vénéneux.

On l'a également employé à l'extérieur en frictions, sous forme de pommade phosphorée, camphrée ou non, et de liniment phosphoré, dans la goutte, les rhumatismes chroniques et la paralysie.

Extraction. On prend des os que l'on calcine à l'air libre pour en détruire la matière animale; dans cet état, ils contiennent environ 77 parties de phosphate de chaux, 20 p. de carbonate de chaux, et 3 p. d'autres sels, etc. On les pulvérise et on les mêle avec de l'acide sulfurique dans le rapport de trois parties pour deux d'acide; au bout de deux ou trois jours, on délaie dans une suffisante quantité d'eau, pour en faire une bouillie claire; on jette sur un linge. Le liquide passe limpide, et la toile retient tout ce qui est insoluble. Ce liquide ainsi obtenu est évaporé jusqu'en consistance de sirop épais, puis mêlé avec le tiers de son poids de charbon et desséché dans des vases de fonte; dans cet état, on l'introduit dans des cornues de grès lutées et bien sèches. On dispose ensuite ces cornues dans un fourneau à réverbère (pl. 3, fig. 6), et à leur col on ajuste une allonge courbée en angle droit, dont l'ouverture assez large plonge de quelques lignes dans l'eau d'un vase disposé à cet effet *B*. Alors on chauffe peu à peu jusqu'au rouge intense; bientôt il se dégage des gaz (1) formés d'oxyde de carbone, de carbure et de phos-

(1) La rapidité avec laquelle se dégagent ces gaz peut servir à régulariser la marche de l'opération.

phure d'hydrogène ; ce dernier s'enflamme subitement au contact de l'air. Vient ensuite le phosphore, qui, distillant dans l'eau, est à l'abri de l'air, par conséquent de toute combustion. — *Théorie.* L'acide sulfurique produit du sulfate de chaux insoluble avec le carbonate de chaux et avec la moitié seulement de la chaux du phosphate ; car, par l'action de l'acide phosphorique mis en liberté, la moitié du phosphate se dissout et échappe ainsi à la réaction. On obtient donc dans la liqueur de l'acide phosphorique uni à du phosphate de chaux (c'est-à-dire du phosphate acide de chaux) :

$$\underbrace{8\,CaO, 3\,PhO^5}_{\text{Phosphate des os.}} + \underbrace{5\,SO^3, 5\,HO}_{\text{Acide sulfurique.}} = \underbrace{3\,CaO, 3\,PhO^5}_{\text{Phosph. acide de chaux.}} + \underbrace{5\,CaO, 5\,SO^3, 5\,HO}_{\text{Sulfate de chaux.}}$$

L'acide phosphorique du phosphate acide de chaux, composé lui-même de phosphore et d'oxygène, cède cet oxygène au charbon, qui s'en empare et met ainsi le phosphore en liberté. Le gaz oxyde de carbone, le carbure et le phosphure d'hydrogène, sont le résultat de la décomposition de l'acide phosphorique et de l'eau, et de la combinaison de l'oxygène de ces deux corps avec une partie de carbone, et de l'hydrogène de l'eau avec une partie de ce dernier corps et avec une portion de phosphore.

Comme en cet état le phosphore peut entraîner quelques parties de charbon, et suivant quelques auteurs, de phosphure de carbone, qui le salissent, on le purifie, en le faisant fondre dans l'eau chaude et en le mélangeant avec du noir d'os en poudre qui le décolore ; on l'enlève ensuite avec une cuiller, et on le plonge rapidement dans de l'eau froide, afin de le faire prendre en pain. Pour le débarrasser du noir qu'il contient et des autres impuretés, on le met dans un morceau de peau de chamois ; on en fait un nouet bien solide, que l'on comprime au moyen de pinces, en le tenant dans l'eau presque bouillante : le phosphore fond et passe à travers la peau ; alors il est transparent et peut être réduit en cylindres. Pour cela on plonge verticalement l'extrémité la plus large d'un tube de verre légèrement conique, dans la masse du phosphore recouverte d'eau ; on aspire avec la bouche par l'autre extrémité du tube : le phosphore fondu monte dans le tube, et lorsqu'il s'est élevé jusqu'à la moitié ou aux trois quarts de sa hauteur, on ferme avec l'index l'extrémité inférieure tenue toujours dans l'eau ; on le porte dans l'eau froide, où il se refroidit ; à cette époque, on fait sortir le cylindre de phosphore en soufflant par l'extrémité la plus étroite du tube. Il faut,

dans ces diverses opérations, éviter avec le plus grand soin que le phosphore fondu soit en contact avec l'air, sans quoi il s'enflamme, et l'opérateur court les plus grands dangers. Il arrive souvent que le phosphore obtenu par ce moyen n'est pas pur; dans ce cas, il faut le distiller par la méthode que j'ai indiquée à la page 77.

DE L'AZOTE. Az. Équivalent = 175.

(De α privatif et ζωή, vie.)

L'azote est un corps simple, très-répandu dans la nature; à l'état solide, il fait partie de presque toutes les substances animales, de toutes les graines, et de beaucoup de substances végétales. D'après M. Boussingault, l'azote contenu dans les végétaux provient souvent de l'air: ainsi certaines plantes légumineuses croissant dans une terre exempte de corps azotés renferment, après leur développement, une quantité considérable d'azote. Ce corps fait aussi partie de tous les azotates et de tous les sels ammoniacaux; il se trouve à l'état de gaz dans l'atmosphère, dont il fait à peu près les quatre cinquièmes, et dans le gaz ammoniac; lorsqu'il est pur, il est toujours gazeux.

DU GAZ AZOTE.

Le gaz azote est incolore, inodore, transparent, et plus léger que l'air atmosphérique; son poids spécifique est de 0,9713. Il est *électro-positif* par rapport au soufre, et électro-négatif par rapport au phosphore (voy. p. 30).

Le gaz *oxygène* ne peut se combiner directement avec le gaz azote, que lorsqu'on fait passer à travers le mélange une grande quantité d'étincelles électriques, et il se forme de l'acide *hypoazotique*, désigné improprement sous le nom d'acide *nitreux;* il se produit au contraire de l'acide *azotique*, si on a ajouté de l'eau ou du protoxyde de potassium, substances avec lesquelles l'acide azotique a beaucoup d'affinité. On peut encore obtenir trois autres composés d'oxygène et d'azote, savoir: le protoxyde et le bioxyde d'azote, et l'acide azoteux; mais ils ne résultent jamais de l'action directe des deux gaz qui les constituent. Le *soufre* ne se combine pas directement avec l'azote; cependant il existe un *sulfure d'azote* AzS^3, jaune-citron, inodore, d'une saveur âcre très-prononcée, que l'on obtient en faisant réagir sur du gaz ammoniac sec du bichlorure de soufre et du chlore, et qui est formé de 22,58

d'azote et de 77,42 de soufre. (Soubeiran, *Journ. de chim. méd.*, décembre 1837.) On croit que le *bore* a la faculté d'absorber le gaz azote. Le *carbone* pur n'a point d'action sur lui ; il existe pourtant deux composés de carbone et d'azote que l'on obtient par des moyens indirects, le *cyanogène* et le *mellon.*

Le *gaz hydrogène* ne peut pas se combiner directement avec le gaz azote ; cependant il est des circonstances particulières où ces deux corps s'unissent intimement et forment le gaz ammoniac.

Le *chlore* ne s'unit pas directement avec l'azote. Si l'on fait arriver du chlore gazeux dans une solution de sel ammoniac, préparée avec une partie de sel et 20 parties d'eau, le chlore est d'abord absorbé; quelque temps après, la dissolution se trouble, il se dégage une multitude de petites bulles de gaz, et il se forme des gouttes d'un liquide oléagineux, d'une couleur fauve, d'une odeur piquante, insupportable, dont le poids spécifique est de 1,653. Ce liquide, découvert par Dulong, est composé de *chlore* et d'*azote* $= Cl^3 Az$; il est très-volatil, et détone avec la plus grande violence et avec dégagement de calorique et de lumière, lorsqu'on l'expose à la température de 30°, ou qu'on le met en contact avec le phosphore. Laissé sous l'*eau pure,* il disparaît en vingt-quatre heures : une partie se sépare en chlore et en azote, l'autre décompose l'eau, et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique. (Voy., pour les autres propriétés, le mémoire de Sérullàs, *Ann. de chimie,* octobre 1829.) — *Théorie de sa formation.* Une portion de l'ammoniaque du sel employé est décomposée par le *chlore,* qui s'empare de son hydrogène; l'azote, mis à nu, s'unit à une certaine quantité de chlore et produit ce liquide détonant :

$$\underbrace{H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{H\,Cl}_{\text{A. chlorhyd.}} + \underbrace{Cl^6}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{4\,H\,Cl}_{\text{A. chlorhyd.}} + \underbrace{Cl^3\,Az}_{\text{Azoture de chlore.}}$$

Mode de préparation. On prend un entonnoir de verre dont l'extrémité, tirée à la lampe, n'offre qu'une petite ouverture et plonge dans du mercure; on verse dans l'entonnoir assez de dissolution de sel ammoniac pour en remplir sa capacité, et, à l'aide d'un tube de verre que l'on fait plonger dans le liquide, et qui descend jusqu'au fond de l'entonnoir, on introduit une dissolution concentrée de sel commun, qui, étant plus pesante que la dissolution de sel ammoniac, occupe la partie inférieure de l'entonnoir. L'appareil étant ainsi disposé, on fait arriver du chlore au moyen d'un tube recourbé qui plonge dans la couche supé-

rieure formée par le sel ammoniac, et qui ne touche pas la couche inférieure de sel commun : à mesure que le composé se produit, il se précipite, traverse la couche inférieure de sel commun, et tombe au fond de l'entonnoir sur le mercure. (Dulong.) On ne pourrait pas l'obtenir si on se bornait à saturer de chlore une solution de sel ammoniac contenue dans une éprouvette, parce que ce sel le décompose; on doit donc disposer l'appareil de telle sorte que ce composé soit séparé de la solution de sel ammoniac à mesure qu'il se forme.

Le *brome* ne se combine pas directement avec l'azote; mais en faisant agir sous l'eau de l'azoture de chlore sur du bromure de potassium, on obtient de l'azoture de brome oléagineux, dense, très-volatil, d'une odeur fétide qui irrite fortement les yeux. Toutes les propriétés de ce corps sont calquées sur celles de l'azoture de chlore. (Millon, *Ann. de chimie*, septembre 1838.)

L'*iode* ne se combine pas directement avec l'azote, mais il s'unit à lui par des moyens indirects. L'azoture d'iode est sous forme de poudre noirâtre : desséché, il fulmine très-fortement et spontanément; s'il est humide, il ne détone que par une légère pression; dans tous les cas, il y a dégagement de lumière sensible dans l'obscurité, et décomposition du produit en azote et en iode, qui se séparent à l'état de gaz. Il est décomposé par l'eau froide, mais surtout par l'eau chaude, et il se forme de l'iodate et de l'iodhydrate d'ammoniaque, un peu d'azote qui se dégage, et une petite quantité d'iode qui colore la liqueur : on voit que l'oxygène de l'eau a transformé l'iode en acide iodique, et que l'hydrogène a formé avec l'iode de l'acide iodhydrique, et avec l'azote de l'ammoniaque. Lorsqu'on verse sur de l'azoture d'iode de l'acide chlorhydrique *liquide* ou des *dissolutions* alcalines, telles que la potasse, la soude, etc., l'eau contenue dans ces corps est également décomposée. —*Préparation.* On obtient cet *azoture* en versant dans l'eau de l'iodure d'ammoniaque; il se précipite aussitôt de l'azoture d'iode, et il reste en dissolution de l'iodhydrate d'ammoniaque : au bout d'un quart d'heure, l'azoture est lavé sur un filtre, mais avec ménagement, pour éviter sa décomposition et la détonation qui l'accompagnerait. — *Théorie.* On peut représenter les éléments de l'iodure d'ammoniaque par

Ammoniaque +	Hydrogène +	Azote.
	Iode +	Iode.
	Acide iodhydrique.	Azoture d'iode.

L'eau détermine la décomposition d'une portion d'ammoniaque; l'hy-

drogène provenant de cette décomposition s'unit à une partie de l'iode, et donne naissance à de l'acide iodhydrique qui s'empare de l'ammoniaque non décomposée pour former l'iodhydrate, tandis que l'autre portion d'iode se combine avec l'azote qui résulte de la décomposition de l'ammoniaque, et produit l'azoture d'iode. Si, au lieu de préparer ainsi cet *azoture*, on versait de l'ammoniaque liquide, en excès, dans une dissolution alcoolique saturée d'iode, comme le prescrivait Sérullas, on obtiendrait un azoture en poudre plus fine, que l'on pourrait laver dans l'eau, et même presser avec un tube, sans qu'il *détonât*, à moins toutefois qu'il n'eût été préalablement mis en contact avec de l'ammoniaque. L'*azoture d'iode* paraît toujours contenir un peu d'hydrogène. D'après M. Marchand, il serait formé de 88,66 d'iode, de 9,94 d'azote, et de 1,40 d'hydrogène. M. Bineau pense aussi qu'il renferme de l'hydrogène, et lui assigne la formule suivante : $H I^2 Az$; ce serait de l'ammoniaque dans laquelle deux équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par deux équivalents d'iode.

Le *phosphore* parfaitement blanc passe au rouge dans le gaz azote, fond facilement, et les parois du flacon se tapissent de cristaux rouges étoilés (mémoire de Vogel) ; l'azote contient une certaine quantité de phosphore gazeux qui semble y être à l'état de mélange. Six litres de gaz peuvent s'unir à 5 centigrammes de phosphore. Le gaz azote phosphoré, mis en contact avec le gaz oxygène, cède le phosphore à l'oxygène, pour former de l'acide phosphoreux, et l'azote reste libre.

M. H. Rose a fait connaître en 1833 (voy. *Annales de chimie*, novembre) un *azoture de phosphore*, pulvérulent, très-léger, blanc, insoluble dans l'eau et dans presque tous les acides et dans les alcalis dissous, inattaquable par le chlore et par le soufre, décomposable à une haute température par le gaz hydrogène sec, en phosphore et en ammoniaque. Il est formé de 46,67 d'azote et de 53,33 de phosphore ; on l'obtient en faisant passer du gaz ammoniac sec à travers du protochlorure liquide de phosphore.

D'après M. Gerhardt, les divers corps désignés sous les noms d'azotures de phosphore ne seraient que des mélanges de trois corps définis, composés chacun au moins de trois éléments, et qui sont le *phosphamide*, le *biphosphamide* et le *phospham* (voy. *Chimie organique*).

Caractères distinctifs du gaz azote. 1° Il est incolore ; 2° il éteint les corps enflammés ; 3° il ne rougit pas la teinture de tournesol ; 4° il ne se dissout pas dans l'eau ; 5° il ne trouble point l'eau de chaux ; 6° son poids spécifique est de 0,9713.

Usages. Le gaz azote est employé pour conserver certaines substances qui absorbent facilement l'oxygène de l'air, par exemple le potassium et le sodium. Il asphyxie les animaux qui le respirent, en s'opposant à la transformation du sang veineux en sang artériel; la respiration devient gênée, on éprouve des vertiges et de la céphalalgie, les lèvres et le visage prennent une teinte livide; ces symptômes ne tardent pas à être suivis de mort, si on continue à le respirer. L'asphyxie des fosses d'aisances, connue sous le nom de *plomb*, est quelquefois occasionnée par ce gaz. On a conseillé de faire respirer le gaz azote mêlé à de l'air dans les maladies caractérisées par une très-grande activité de la circulation et de la respiration; mais on ne sait pas encore jusqu'à quel point ce moyen peut être avantageux.

Extraction. 1° On enflamme du phosphore dans une quantité déterminée d'air; celui-ci cède tout son oxygène, et l'azote est mis à nu: pour cela, on met le feu à un petit morceau de phosphore placé sur un support en brique, que l'on a préalablement disposé sur la planche de la cuve à eau (voy. pl. 3, fig. 2). Ce support *A* doit être assez élevé pour que le phosphore soit hors de l'eau de la cuve *CC*, et par conséquent en contact avec l'air : aussitôt que le phosphore est enflammé, on le recouvre d'une grande cloche *D*, pleine d'air atmosphérique, que l'on fait plonger dans l'eau de la cuve; le phosphore, qui n'est alors en contact qu'avec l'air de la cloche, s'empare de tout son oxygène, passe à l'état d'acide phosphorique, que l'on voit paraître sous forme d'un nuage excessivement épais, et il se dégage une très-grande quantité de calorique et de lumière; l'air, dilaté par la chaleur qui se produit, est en partie expulsé en grosses bulles; au bout d'une ou deux minutes, le phosphore s'éteint, et l'opération est terminée. On laisse l'appareil dans la même situation, et l'on aperçoit l'eau monter dans l'intérieur de la cloche jusqu'à ce que celle-ci soit entièrement refroidie, l'acide phosphorique se dissoudre complétement, et l'intérieur de l'appareil, auparavant nébuleux et très-opaque, reprendre sa transparence. Le gaz ainsi obtenu, pouvant contenir encore un peu d'oxygène, doit être mis en contact, pendant plusieurs heures et à froid, avec quelques petits cylindres de phosphore supportés par des tubes de verre; par ce moyen, le gaz azote se trouvera entièrement privé d'oxygène, mais il contiendra du phosphore vaporisé et à l'état de mélange; on absorbera ce phosphore à l'aide de quelques bulles de chlore gazeux et d'un peu de potasse; en effet, le phosphore se combinera avec le chlore, et le chlorure formé sera absorbé et dissous par la potasse, qui s'emparera

aussi de l'excès de chlore et de l'acide phosphorique qui pourraient rester, ainsi que de la petite quantité d'acide carbonique que l'air atmosphérique renfermait. Il est évident que pour faciliter ces réactions chimiques, il faudra agiter la potasse et le gaz pendant quelques minutes.

2° On peut obtenir du gaz azote très-pur, en faisant réagir du chlore sur de l'ammoniaque liquide en excès (l'ammoniaque est formée d'azote et d'hydrogène) : le chlore s'empare de l'hydrogène, forme de l'acide chlorhydrique qui s'unit avec une portion d'ammoniaque, et l'azote est mis à nu. Pour cela on emploie un tube barométrique fermé à la partie supérieure, on le remplit de dissolution de chlore jusqu'aux $^9/_{10}$, auxquels on ajoute $^1/_{10}$ d'ammoniaque liquide; on renverse ensuite le tube, l'extrémité ouverte plongeant dans la cuve à eau. On voit alors l'azote se dégager sous forme de bulles qui se réunissent au sommet. On peut substituer au chlore un chlorure d'oxyde alcalin décolorant :

$$\underbrace{H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque.}} , \underbrace{Cl^3}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{3\,H\,Cl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} , \underbrace{Az}_{\text{Azote.}}$$

mais les trois équivalents d'acide chlorhydrique ne restent pas libres, ils s'unissent à trois équivalents d'ammoniaque; en sorte que l'on a

$$\underbrace{4\,H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque.}} , \underbrace{3\,Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{3\,H^3\,Az,\,H\,Cl}_{\text{Chlorhyd. d'ammoniaq.}} , \underbrace{Az}_{\text{Azote.}}$$

3° On peut encore préparer l'azote en faisant passer un courant d'air atmosphérique sec et privé d'acide carbonique sur du cuivre chauffé au rouge, qui absorbe l'oxygène.

4° Enfin M. Corenwrinder préfère chauffer 1 volume d'*azotite* de potasse avec 3 volumes de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution concentrée; il se produit du chlorure de potassium et de l'*azotite d'ammoniaque*, ce dernier se dédouble en azote et en eau sous l'influence de la chaleur :

$$\underbrace{Az\,O^3}_{\text{Acide azoteux.}} , \underbrace{H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{3\,HO}_{\text{Eau.}} , \underbrace{2\,Az}_{\text{Azote.}}$$

On prive l'azote de la petite quantité d'ammoniaque qu'il renferme (parce que l'azotite d'ammoniaque employé était légèrement alcalin) en le faisant passer à travers de l'eau acidulée par de l'acide sulfu-

rique. On prépare l'azotite de potasse en traitant une dissolution de potasse caustique, d'une densité de 1,38, par un courant des gaz qui proviennent de l'action de 10 p. d'acide azotique sur une d'amidon ; on fait arriver ces gaz jusqu'à ce que la liqueur soit acide; puis on rend celle-ci légèrement alcaline, en ajoutant de la potasse caustique. (*Journal de pharm.*, septembre 1849.)

DES AZOTURES DE CARBONE.

Le carbone en s'unissant avec l'azote donne naissance à deux produits: l'un, le protoazoture de carbone ou *mellon*, décrit pour la première fois par M. Liebig en 1833, et l'autre, le cyanogène ou le perazoture.

DU CYANOGÈNE. Cy ou C^2 Az. Équivalent = 325.

Le *cyanogène*, découvert par Gay-Lussac, ne se trouve pas dans la nature. Son analogie avec le chlore, le brome et l'iode, ne saurait être mise en doute, d'après le rôle qu'il joue dans les diverses combinaisons dont il fait partie. Véritable radical composé, il forme avec l'hydrogène un hydracide, avec l'oxygène des acides, et avec certains métaux des cyanures.

Il est sous forme d'un fluide élastique, non permanent, d'une odeur très-vive, pénétrante, et d'une saveur très-piquante; son poids spécifique est de 1,86. Il rougit la teinture de tournesol; mais en faisant chauffer la dissolution, le gaz se dégage, mêlé avec un peu d'acide carbonique, et la couleur bleue reparaît.

Il peut être soumis à l'action d'une très-haute température sans se décomposer; mais si, étant exposé à l'air, on le met en contact avec un corps en ignition, il absorbe l'*oxygène* et brûle avec une flamme de couleur bleuâtre mêlée de *pourpre*. Lorsque le cyanogène est comprimé par quatre atmosphères à la température ordinaire ou qu'il est refroidi jusqu'à 20° — 0° sans augmenter la pression, il se liquéfie comme le chlore (voy. p. 62). Il se *solidifie* sous la double influence d'une pression considérable et d'un abaissement de température (Bussy). On connaît un composé de cyanogène et d'oxygène, que l'on obtient par des moyens indirects, et que je décrirai sous le nom d'acide *cyanique;* il existe en outre un acide formé de cyanogène, d'oxygène et d'hydrogène, que l'on désigne sous le nom d'acide *cyanurique.*

Le *soufre* s'unit avec le cyanogène en deux proportions. Le *sulfocya-*

nogène, que l'on avait cru formé d'équivalents égaux de cyanogène et de soufre, contient en outre de l'oxygène et de l'hydrogène.

Le gaz *hydrogène* n'agit point sur lui à une température même élevée; il existe cependant un acide formé de cyanogène et d'hydrogène, connu sous le nom d'acide *cyanhydrique* (prussique).

Le soufre, le cyanogène et l'hydrogène, peuvent s'unir par des moyens particuliers, et former un acide appelé *hydrosulfocyanique* (voyez ce mot).

Iodure de cyanogène. — Lorsqu'on fait arriver du cyanogène dans un ballon où il y a de l'*iode* en vapeur, il se produit un iodure découvert par Sérullas; mais on l'obtient plus facilement et plus abondamment en décomposant le cyanure de mercure par l'iode. Il est blanc et sous forme de longues aiguilles très-minces, d'une odeur très-piquante, solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool; il irrite vivement les yeux et provoque le larmoiement.

Le *brome* peut former avec le cyanogène un *bromure* blanc, solide à $16^{\circ} + 0$, se volatilisant au-dessus de cette température. On l'obtient comme l'iodure, en décomposant le cyanure de mercure par le brome.

Le *chlore* est susceptible de fournir trois composés *isomériques* avec le cyanogène, un chlorure gazeux, un liquide et un solide. Le *protochlorure gazeux* Cy Cl est incolore, d'une odeur piquante et insupportable, d'une densité de 2,12444. Il peut être cristallisé en longues aiguilles prismatiques à -18°. Ces aiguilles fondent à -15° et entrent en ébullition à -12°. L'eau dissout vingt-cinq fois son volume de ce gaz, l'alcool cent fois, et l'éther cinquante fois. Un volume de protochlorure est formé d'un demi-volume de cyanogène et d'un demi-volume de chlore. La formule Cy Cl représente quatre volumes. Il est très-caustique et excessivement délétère, il n'est pas acide. On l'obtient en laissant séjourner pendant 10 à 12 heures du cyanure de mercure en poudre et humide dans un flacon rempli de chlore placé dans un endroit obscur.

Chlorure liquide $Cy^2\ Cl^2$. Il est huileux, de la même odeur que le précédent, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. On l'obtient en exposant à la lumière un flacon contenant du cyanure de mercure et du chlore.

Chlorure solide $Cy^3\ Cl^3$. Il cristallise en aiguilles, d'une odeur piquante, analogue à celle de la souris, fusibles à 140°, entrant en ébullition à 190°, et sans action sur le tournesol; il est peu soluble dans l'eau froide, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; il décompose l'eau bouillante, et fournit de l'acide chlorhydrique et de l'acide cyanurique. Chaque volume contient un volume $1/2$ de cyanogène et un vo-

lume $1/2$ de chlore. Il est excessivement vénéneux. On l'obtient en décomposant l'acide cyanhydrique pur par du chlore sec.

Le phosphore peut être volatilisé dans le cyanogène sans agir sur lui, même à une température élevée.

Caractères distinctifs du cyanogène. 1° Indépendamment de ses propriétés physiques, il brûle avec une flamme purpurine, lorsqu'on l'approche d'un corps en combustion; 2° il est légèrement soluble dans l'eau; 3° le *solutum* ne trouble pas un mélange de sulfate de protoxyde et de sesquioxyde de fer, à moins qu'on n'ajoute un peu de potasse; il se précipite alors du bleu de prusse; 4° il fournit avec l'azotate d'argent un précipité blanc de cyanure d'argent, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique froid, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique bouillant.

Il est formé de 46,15 de carbone et de 53,85 d'azote.

Extraction. On obtient le cyanogène en chauffant dans une cornue, à la chaleur de la lampe à esprit-de-vin, du cyanure de mercure *bien sec*, qui se trouve décomposé en mercure et en cyanogène gazeux; celui-ci est recueilli sous des cloches pleines de mercure. Toutefois on n'obtient pas tout le cyanogène du cyanure, car une petite portion de ce cyanure se sublime sans éprouver d'altération, et une autre se décompose en mercure et en une *poudre noire* qui reste dans la cornue (1). Si le cyanure de mercure dont on fait usage était humide, il se formerait de l'acide carbonique, de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique.

DE L'ARSENIC. As. Équivalent. = 937,50.

On trouve l'arsenic, 1° à l'état natif; 2° à l'état d'acide arsénieux; 3° combiné avec le soufre et avec plusieurs métaux; 4° enfin à l'état d'arséniate.

---

(1) Cette poudre noire est floconneuse, insipide, inodore, insoluble dans l'eau; sa nature varie suivant qu'elle provient de la décomposition du cyanure de mercure, ou de celle d'un autre cyanure par le feu, ou de la décomposition spontanée de l'acide cyanhydrique, ou de l'action de l'eau sur le cyanogène : on ne saurait donc la désigner, comme on l'a fait, sous le nom unique de *paracyanogène*. Celle qui est fournie par l'action de la chaleur sur les cyanures d'argent, de cuivre et de zinc, est un *paracyanure;* celle que laissent les cyanures de nickel, de cobalt et de fer, est un mélange de charbon et de paracyanure; dans tous les cas, le paracyanogène est isomérique avec le cyanogène. (Delbruck, *Journ. de pharm.*, mai 1848.)

L'arsenic est solide, gris d'acier et brillant quand il est récemment préparé; sa texture est grenue et lamelleuse; sa densité est de 5,75.

Exposé à la chaleur du rouge naissant, il se sublime sans fondre préalablement, et cristallise en rhomboèdres réguliers sur les parois du vase. On ne peut le fondre que sous une pression plus forte que celle de l'atmosphère, par exemple, dans un tube métallique fermé aux deux extrémités et recouvert intérieurement d'une couche de verre. La densité de la vapeur de l'arsenic est de 10,39.

Si on le chauffe au contact de l'oxygène ou de l'air sec, il passe à l'état d'acide arsénieux en absorbant le gaz, avec dégagement de chaleur et d'une lumière d'un bleu livide. Les vapeurs d'arsenic, au moment où il passe à l'état d'acide arsénieux, exhalent une odeur d'ail si prononcée qu'elle en devient caractéristique. Ces vapeurs sont très-dangereuses à respirer.

Le *soufre* se combine avec l'arsenic en cinq proportions; deux seulement offrent de l'intérêt, ce sont le bi et le trisulfure.

Le *bisulfure* ou réalgar, As S^2, existe dans la nature, en Chine, au Japon, en Bohême, au mont Saint-Gothard, dans les produits volcaniques, etc. Il est solide, rouge orangé, cristallisé ou en masses, d'une cassure conchoïde, plus fusible que l'arsenic, volatil, et susceptible de passer à l'état d'acide sulfureux et d'acide arsénieux lorsqu'on le chauffe avec le contact de l'air. Il est formé de 100 d'arsenic et de 42,68 de soufre. On l'obtient en faisant fondre ces deux corps dans les proportions indiquées, ou bien en distillant un mélange d'acide arsénieux et de soufre. Il est quelquefois employé en peinture. Mêlé avec trois fois et demie son poids de soufre sublimé, et douze parties de nitre, il sert à faire les *feux blancs*. Les Chinois préparent avec lui des vases dans lesquels ils mettent du vinaigre, qui acquiert des propriétés purgatives. Deux grammes de ce sulfure *natif*, appliqués sur la cuisse d'un chien de 24 centimètres de haut, déterminèrent la mort au bout de six jours: les intestins offraient des ulcérations miliaires et des rides noirâtres. Cinq grammes du même sulfure, *préparé dans les laboratoires*, appliqué sur la cuisse d'un autre chien, lui firent éprouver, le troisième jour, des convulsions qui se terminèrent, le soir du même jour, par la mort. On trouva, vers le pylore, des ulcérations à fond noir; l'intérieur du rectum offrait plusieurs rides rouges et des tubercules livides. Ce *bisulfure* n'est pas employé en médecine.

Trisulfure ou *orpiment*, As S^3. Il existe sous deux états, il est naturel ou artificiel. — *Orpiment naturel*. On le trouve en Hongrie, en Transylvanie, en Géorgie, en Valachie, en Natolie, et dans diverses parties de

l'Orient. Il est solide, d'une belle couleur jaune-citron, insipide, inodore et lamelleux; son poids spécifique est de 3,45; il fond plus facilement que l'arsenic, et ne tarde pas à se volatiliser. L'air et le gaz oxygène le transforment en gaz acide sulfureux et en acide arsénieux, pourvu que la température soit élevée. Introduit dans l'estomac des chiens, à la dose de quatre à huit grammes, il détermine la mort au bout de trente-six ou quarante-huit heures, et l'on trouve les tissus du canal digestif plus ou moins enflammés.— *Orpiment artificiel* (sulfure jaune d'arsenic). Il existe sous deux états : 1° Celui que l'on obtient en décomposant une dissolution aqueuse d'acide arsénieux par le gaz acide sulfhydrique; il se forme de l'eau et du sulfure qui se précipite. Il ne contient point d'acide arsénieux, et il est vénéneux, mais beaucoup moins que le suivant; il est très-soluble dans l'ammoniaque et contient 100 p. d'arsenic et 64,03 de soufre. 2° Celui que l'on prépare en sublimant un mélange d'acide arsénieux et de soufre, à une chaleur insuffisante pour en opérer la fusion; son poids spécifique est de 3,648; c'est un mélange de 94 *parties d'acide arsénieux* et de 6 de sulfure d'arsenic. Il est très-vénéneux, puisqu'un gramme suffit pour occasionner la mort des chiens robustes, en quinze ou dix-huit heures (expériences de M. Smith). Il est employé dans les manufactures de toiles peintes, pour dissoudre l'indigo; les peintres s'en servent aussi quelquefois. Il entre dans la composition du baume vert, du collyre de Lanfranc, etc. On l'emploie rarement seul, on en a cependant fait usage dans les suppurations atoniques compliquées de fongosités, dans les exanthèmes chroniques; mais il est presque généralement abandonné.

Quintisulfure, $As\,S^5$. On l'obtient en précipitant, à l'aide d'une légère chaleur, une dissolution d'acide arsénique par l'acide sulfhydrique. Il est jaune et sans usages.

Le *sélénium* s'unit facilement à l'arsenic.

Le *bore* et le *carbone* ne paraissent pas avoir d'action sur lui. L'*hydrogène* s'unit à l'arsenic et donne de l'arséniure d'hydrogène (voy. ce mot).

Le *chlore* absorbe l'arsenic avec un grand dégagement de chaleur et de lumière; il se forme un chlorure sous forme de vapeurs blanches, qui se condensent bientôt en un liquide transparent, incolore, très-volatil, entrant en ébullition à 132°. L'eau le transforme en acide arsénieux et en acide chlorhydrique.

$$\underbrace{As\,Cl^3}_{\text{Chlorure.}},\ \underbrace{3\,HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{As\,O^3}_{\text{Acide arsénieux.}},\ \underbrace{3\,H\,Cl}_{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

Il est formé de 41,35 d'arsenic et de 58,65 de chlore.

Il est très-vénéneux.

L'*iode* et le *brome* s'unissent également avec l'arsenic avec dégagement de chaleur et de lumière, et donnent naissance à un iodure d'arsenic d'un beau rouge, et à un bromure solide et incolore.

Le *phosphore*, chauffé avec l'arsenic en poudre à l'abri de l'air, fournit un phosphure brillant et cassant, décomposable par l'air ou l'oxygène à une température élevée.

L'*eau* pure et privée d'air n'exerce aucune action à froid sur l'arsenic; on peut même le conserver avec tout son brillant sous une couche d'eau distillée et bouillie. L'eau bouillante, au contraire, est décomposée par ce corps : il se forme de l'acide arsénieux et de l'arséniure d'hydrogène solide, sans dégagement d'hydrogène.

L'arsenic entre dans la composition de plusieurs alliages, auxquels il communique des propriétés cassantes.

Caractères distinctifs de l'arsenic. 1° Ses propriétés physiques; 2° mis sur les charbons ardents, il donne des vapeurs d'une odeur alliacée; 3° l'acide azotique bouillant le transforme en une poudre blanche, principalement formée d'acide arsénique, laquelle fournit, avec l'azotate d'argent dissous, de l'arséniate d'argent *rouge-brique*.

Usages. Allié au cuivre et au platine, l'arsenic sert à faire les miroirs de télescopes. Réduit en poudre et mêlé avec de l'eau aérée, il est employé pour *tuer les mouches;* dans ce cas, l'air contenu dans l'eau transforme le métal en acide arsénieux qui se dissout dans le liquide.

Extraction. On extrait en particulier l'arsenic des minerais de cobalt, qui sont des arséniures de ces métaux. Par le grillage de ces minerais, une portion d'arsenic est oxydée, l'autre est réduite en vapeur et se sublime à l'entrée de la cheminée sous laquelle on opère. On recueille cette portion, et on la sublime de nouveau dans des cornues de fonte. Dans les laboratoires, on peut l'obtenir par la calcination d'un mélange d'acide arsénieux, de charbon, et de carbonate de potasse. (Voy. *Poudre aux mouches,* à la fin de l'article *Acide arsénieux.*)

DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE.

Avant de décrire les composés formés par l'oxygène et par chacun des corps simples non métalliques, il me paraît utile de placer l'histoire de l'air et de l'eau, qui sans cesse interviendront dans la plupart des phénomènes dont j'aurai à m'occuper.

L'air atmosphérique ne se trouve dans la nature qu'à l'état gazeux. Comme son nom l'indique, il constitue l'atmosphère, dont la hauteur

paraît être d'environ 6 myriamètres ; il existe aussi dans des lieux souterrains et dans les fissures de plusieurs minéraux. L'analyse la plus sévère n'a démontré jusqu'à présent, dans l'air pur, que du gaz azote et du gaz oxygène à l'état de *mélange*, plus des quantités minimes de gaz acide carbonique, de carbure d'hydrogène et d'eau. Indépendamment de ces corps, on trouve aussi dans l'air du fluide électrique (1), du calorique et de la lumière.

Quoique l'air *pur* soit uniquement formé de ces éléments, il arrive souvent que l'*atmosphère* contient des matières étrangères, par exemple, toutes celles qui se volatilisent journellement à la surface de la terre. On a signalé aussi dans l'air des traces d'ammoniaque. Frésénius estime que 1,000,000 de grammes d'air renferment, pendant le jour, 0gr,098 d'ammoniaque, et 0,169 pendant la nuit.

Le gaz oxygène et le gaz azote, qui constituent l'air presque en totalité, sont à l'état de mélange, ai-je dit ; les preuves de cette as-



(1) Dans un beau travail sur les causes de l'électricité répandue dans l'atmosphère, M. Pouillet établit : 1° qu'il y a production d'électricité pendant la vaporisation des dissolvants par la chaleur : ainsi l'eau tenant en dissolution de la potasse ou de la soude fournit une vapeur électrisée négativement, tandis que le résidu alcalin offre l'électricité positive. La dissolution de sel marin donne, lorsqu'on la fait évaporer, une vapeur électrisée positivement, tandis que le résidu est électro-négatif : l'évaporation de l'eau de mer est donc une des principales sources du fluide électrique ; toutes les dissolutions répandues sur la surface du globe concourent aussi, en s'évaporant, à la production de l'électricité ; 2° que les gaz dégagent de l'électricité lorsqu'ils se combinent, soit entre eux, soit avec les corps solides ou liquides ; 3° que, dans ces combinaisons, l'oxygène dégage toujours l'électricité positive, et l'autre corps, quel qu'il soit, l'électricité négative ; 4° que l'action des végétaux sur l'oxygène de l'air est une des causes les plus puissantes de l'électricité atmosphérique ; et si l'on considère d'une part qu'un gramme de charbon pur, en passant à l'état d'acide carbonique, dégage assez d'électricité pour charger une bouteille de Leyde, et d'une autre part, que le charbon qui fait partie des végétaux ne donne pas moins d'électricité que le charbon qui brûle librement, on peut conclure, comme des expériences directes tendent d'ailleurs à l'établir, que sur une surface de végétation de 100 mètres carrés, il se produit en un jour plus d'électricité positive qu'il n'en faudrait pour charger la plus forte batterie électrique. (*Ann. de phys. et de chim.*, t. XXV.) Depuis, Peltier s'est assuré que l'eau répandue à la surface de la terre emporte l'électricité vitrée, en se vaporisant, et laisse aux terrains qu'elle mouillait l'électricité résineuse ; c'est vers deux heures de l'après-midi que l'état électrique du sol a le plus d'intensité. L'air qui touche la terre et les maisons se charge peu à peu de la même électricité ; sa mobilité en étend la couche de telle manière, que dans les temps chauds et secs, les monuments les plus élevés sont plongés dans une atmosphère résineuse fort intense. (Séance de l'Institut du 7 septembre 1835.)

sertion surabondent : 1° on peut faire artificiellement de l'air, en mélangeant les gaz oxygène et azote dans la proportion de 20,8 du premier et de 79,2 du second, sans qu'il y ait dégagement de chaleur ou d'électricité, ni variation de volume dans les gaz, phénomènes que l'on observerait si les deux gaz étaient combinés ; 2° les gaz se combinent toujours dans des rapports très-simples, et jamais en quantités fractionnaires ; 3° lorsque l'air est dissous par l'eau, l'oxygène, plus soluble que l'azote, est dissous en plus grande proportion, ce qui n'aurait pas lieu si l'air n'était pas un mélange des deux gaz ; 4° le pouvoir réfringent de l'air est égal à la somme des pouvoirs réfringents de l'azote et de l'oxygène qui constituent l'air : or Dulong a prouvé que le pouvoir réfringent des gaz *composés* est toujours plus grand ou plus petit que celui qui appartient à leurs éléments.

L'air atmosphérique est fluide, invisible lorsqu'il est en petites masses, insipide, inodore, pesant, compressible et parfaitement élastique. — *Fluidité de l'air.* Cette propriété n'a pas besoin d'être démontrée : les vents, en agitant les arbres, ne nous en donnent-ils pas une preuve suffisante ? — *Invisibilité de l'air.* Les molécules de ce fluide sont tellement ténues, qu'elles ne peuvent pas réfléchir une assez grande quantité de rayons lumineux pour devenir sensibles à côté d'objets qui, au contraire, en réfléchissent beaucoup ; lorsque plusieurs couches d'air sont accumulées, cette réflexion est plus marquée, et l'air devient visible, comme par exemple dans la portion bleue que l'on appelle *ciel.* — *Défaut de saveur et d'odeur.* On ne peut pas affirmer que l'air pur soit insipide et inodore ; peut-être a-t-il de la saveur et de l'odeur dont les impressions sur nos organes deviennent nulles par l'effet de l'habitude. — *Poids de l'air.* Aristote observa, un des premiers, qu'une vessie pleine d'air pèse davantage que lorsqu'elle est vide. Galilée fit voir longtemps après, en injectant de l'air dans un vase, que le poids de celui-ci était plus considérable lorsque l'on avait injecté beaucoup d'air que dans le cas contraire. Enfin Torricelli, disciple de Galilée, et l'illustre Pascal, firent des expériences ingénieuses qui mirent le poids de l'air hors de doute. Après ce court exposé sur l'historique de la découverte du poids de l'air, je vais prouver : 1° que l'air est pesant, 2° qu'il pèse en tous sens. — *Expériences. A.* Que l'on fasse le vide dans un grand ballon de verre, et que l'on note son poids ; qu'on pèse de nouveau le ballon, après l'avoir remplir d'air : il pèsera davantage. *B.* Lorsqu'on a fait le vide dans une cloche posée sur le plateau de la machine pneumatique, on voit qu'il est impossible de l'enlever, parce que l'air extérieur pèse avec force sur les parois externes

de la cloche ; si on laisse rentrer l'air, la cloche se remplit, et on peut l'enlever avec la plus grande facilité, le fluide aériforme de l'intérieur établissant alors, par son ressort, l'équilibre avec la colonne extérieure. *C*. Si l'on prend un tube de verre, scellé hermétiquement à l'une de ses extrémités, long d'environ 80 centimètres, et de 1 à 2 centimètres de largeur, et qu'on le remplisse de mercure par l'extrémité ouverte, on remarquera, en bouchant celle-ci avec le doigt, et renversant l'instrument dans une cuve pleine du même métal, qu'une portion de mercure s'écoule aussitôt qu'on enlève le doigt, que la majeure partie reste, oscille pendant quelque temps, enfin qu'il s'arrête à peu près à la hauteur de 76 centimètres. Dans cet instrument, le poids de la colonne de mercure fait équilibre au poids de la colonne d'air : celui-ci, par une cause quelconque, devient-il plus pesant, le mercure monte dans le tube d'un ou plusieurs millimètres ; le poids de l'air, au contraire, diminue-t-il, la colonne de mercure descend. Si, au lieu d'employer ce métal, on se servait d'un liquide environ quatorze fois plus léger, tel que l'eau, celle-ci monterait quatorze fois autant, ce que l'on concevra facilement en faisant attention que le poids de la colonne d'air qui détermine l'ascension reste le même : c'est d'après ces principes que l'on a construit le baromètre, instrument fort utile, et dont l'objet principal est de déterminer les variations qu'éprouve le poids de l'air. *D*. On peut encore fournir comme preuve de ce poids le fait suivant : le mercure que contient le tube barométrique dont je parle s'élève moins sur la cime qu'au pied des montagnes, parce que, dans ce dernier cas, la couche d'air qui comprime le métal est beaucoup plus considérable. Perrier fit le premier cette expérience sur le Puy-de-Dôme, d'après l'invitation de son ami le célèbre Pascal. On a trouvé, par des expériences exactes, qu'un litre d'air sec à la température de zéro, et à la pression correspondante à une colonne de 76 centimètres de mercure environ, pesait 1 gr. 2991. Voici maintenant une expérience qui démontre que la pression de l'air a lieu dans tous les sens : si l'on prend un tube de verre semblable à celui dont je viens de parler, qui présente en outre une ouverture latérale vers la moitié de sa longueur, si on bouche parfaitement cette ouverture avec un morceau de vessie mouillée, attachée tout autour du tube, on verra, après avoir rempli celui-ci de mercure et l'avoir disposé comme dans l'expérience précédente, qu'en perçant la vessie avec une épingle, l'air s'introduira avec force dans le tube, exercera une pression *latérale*, partagera la colonne de mercure en deux portions : l'une, pressée de *bas en haut*, ira frapper la partie supérieure du tube ; et l'autre, refoulée de *haut en*

bas, se précipitera dans la cuve. — *Compressibilité de l'air.* L'air peut être comprimé ; alors il se resserre et diminue d'autant plus de volume que le poids dont il est chargé est plus grand, en sorte que le volume de l'air est en raison inverse de la pression à laquelle il est soumis.

Tubes de sûreté. La théorie des tubes de sûreté, à boule ou droits, se rattache d'une manière trop évidente à l'histoire des propriétés physiques de l'air, pour ne pas être exposée ici.

Tube de sûreté à boule (fig. 1re, pl. 7). Il est formé d'un tube simple recourbé *aTx*, auquel on a soudé en *S* un autre tube recourbé *SPR*, terminé en *R* par un entonnoir, et offrant en *P* une boule que l'on remplit à moitié d'eau ou de mercure. Je vais faire sentir la nécessité des tubes de sûreté dans les opérations chimiques. Que l'on fasse du feu sous la cornue *C*, dans laquelle on a mis des substances propres à fournir un produit quelconque, et supposons qu'au lieu du tube à boule on se serve d'un tube simple, on obtiendra des gaz, des liquides, etc. ; l'air de l'appareil, raréfié par la chaleur, se dégagera en totalité, ou du moins en grande partie. Au moment où l'opération sera terminée, ou dans tout autre moment, si la température de l'appareil diminue sensiblement, une partie de l'eau qui se trouve dans la cloche *O* rentrera rapidement dans le ballon *B*, et de celui-ci passera dans la cornue ; non-seulement les produits de l'opération pourront être altérés ou perdus, mais encore l'appareil pourra être brisé par son contact subit avec un liquide froid : ce phénomène dépend du refroidissement de l'appareil, qui peut être considéré comme étant vide ; alors, en vertu de la pression atmosphérique sur le liquide de la cloche, ce liquide s'introduit dans le ballon, etc. Or le tube à boule empêche cet effet ; voyons comment il agit : à mesure que le gaz de l'intérieur de l'appareil se condense par le refroidissement, et que le liquide de la cloche tend à monter dans la branche *xT* du tube, à raison de la pression de l'air extérieur, l'air atmosphérique presse avec la même force sur le liquide contenu dans la branche *Rr* du tube, et le fait descendre autant qu'il le fait monter dans la branche *xT* ; un moment arrive où l'eau de la branche *Rr* est poussée par l'air jusqu'en *q* ; alors l'air, beaucoup moins pesant que l'eau, traverse le liquide contenu dans la boule du tube de sûreté, et se rend dans le ballon, en sorte que le gaz de celui-ci n'est plus aussi raréfié qu'il l'était. Cet effet se succède sans cesse, et bientôt l'intérieur de l'appareil se trouve contenir de l'air qui pèse autant que celui du dehors.

Tubes de sûreté droits (pl. 3, fig. 1re). On peut remplacer les tubes à boule par des tubes droits *xx*, qui plongent de 3 à 4 millimètres dans

l'eau. A mesure que le refroidissement de l'appareil a lieu, l'air extérieur, pressant sur la colonne du liquide contenu dans le tube, exerce un effort d'autant plus grand que la résistance est plus faible, entre par ces tubes, et s'oppose à l'absorption de l'eau de l'éprouvette *C*, qui sans cela arriverait jusqu'au flacon *F*.

Exposé à l'action du *calorique*, l'air atmosphérique se dilate sans subir aucune décomposition. La *lumière* le traverse et se réfracte; son pouvoir réfringent est pris comme unité, à laquelle on compare celui de tous les autres gaz. L'air sec n'est point conducteur du *fluide électrique* : il lui livre passage au contraire lorsqu'il est humide. Soumis pendant longtemps à l'action de l'étincelle électrique, il se transforme en acide *azotique* (nitrique), qui n'est qu'une combinaison d'oxygène et d'azote; cette expérience ne réussit qu'autant que l'on ajoute de l'eau ou un autre corps avec lequel l'acide peut se combiner.

Le gaz *oxygène* ne fait que se mêler à l'air atmosphérique. Tous les corps étudiés précédemment, qui sont avides d'oxygène, l'enlèvent à l'air, tantôt à chaud, tantôt à froid, et l'azote reste libre. Le *soufre* n'agit sur l'air atmosphérique qu'à la température nécessaire pour le fondre; alors il s'empare de son oxygène, brûle avec une flamme bleuâtre, et se transforme en gaz acide sulfureux, doué d'une odeur excessivement piquante; le gaz azote est mis à nu. Le *sélénium* agit sur l'air, comme il a été dit à la page 44.

Lorsqu'on met du *bore* en contact avec l'air atmosphérique à une chaleur rouge, celui-ci cède son oxygène; l'azote est mis à nu, et il se forme de l'acide borique *solide* : aussi y a-t-il dans cette expérience dégagement de calorique et de lumière; à froid, il n'y a point d'action entre ces deux corps. Le *silicium* agit sur l'air, comme il a été dit à la page 46. Le *carbone pur* ou le diamant ne subit aucune altération de la part de l'air à la température ordinaire; mais si on expose du diamant à une température élevée au milieu d'une certaine quantité d'air, il en absorbe l'oxygène et se transforme en gaz acide carbonique; l'azote de l'air est mis à nu. Le *charbon* absorbe l'air atmosphérique à la température ordinaire, et il y a dégagement de calorique et formation d'acide carbonique. (Voy. *Pouvoir absorbant du charbon*, page 49.) L'inflammation spontanée des charbonnières, qui a lieu quelquefois, reconnaît pour cause principale l'absorption de l'air atmosphérique, qui se trouve alors en contact avec le charbon et avec l'hydrogène qu'il conteint toujours. Lorsqu'on élève la température du charbon exposé à l'atmosphère, il en absorbe l'oxygène, se consume, et ne laisse que des cendres; il y a, pendant cette opération, dégagement de calorique et de

lumière, et formation de gaz acide carbonique, d'une petite quantité de gaz oxyde de carbone et d'une plus petite proportion de carbure d'hydrogène; l'azote de l'air est mis à nu. Si la température était très-élevée, et qu'il y eût un excès de charbon, il se produirait une très-grande quantité de gaz oxyde de carbone. La combustibilité du charbon est singulièrement augmentée par son mélange avec le platine ou le cuivre, comme on peut s'en convaincre en réduisant en charbon, dans des vaisseaux clos, du liége râpé, préalablement mêlé avec du chlorhydrate ammoniacal de platine ou avec du vert-de-gris. (Weler.)

L'*hydrogène* n'agit pas sur l'air à froid; mais si on élève la température, il s'empare de l'oxygène, avec lequel il forme de l'eau, et l'azote est mis à nu. Ce fait peut être prouvé à l'aide des expériences rapportées à l'article *Hydrogène* (voy. p. 55), avec cette différence, qu'on substituera au gaz oxygène de l'air atmosphérique; et comme celui-ci ne contient que 20,8 pour 100 de gaz oxygène, il faudra, pour obtenir des effets analogues, employer 3 ou 4 parties d'air contre 1 partie de gaz hydrogène; par ce moyen, le gaz oxygène se trouvera toujours dans le rapport de 1 à 2, rapport nécessaire pour qu'il se forme de l'eau. On peut encore ajouter l'expérience suivante: que l'on place dans une petite fiole munie d'un bouchon percé, qui donne passage à un long tube tiré à la lampe par son extrémité supérieure, le mélange propre à fournir du gaz hydrogène (voy. pag. 58); au bout de deux ou trois minutes, lorsque tout l'air contenu dans la fiole sera dégagé, que l'on approche une bougie allumée du gaz qui sort par l'extrémité effilée du tube, ce gaz s'enflammera et produira un jet lumineux qui durera autant que le dégagement du gaz hydrogène aura lieu. Cet appareil est connu sous le nom de *lampe philosophique*. Si l'on place un cylindre en verre bien sec au-dessus de l'ouverture par laquelle sort le gaz hydrogène que l'on fait brûler, on entend un son fort distinct, désigné sous le nom d'*harmonica chimique*. Ce son, qui devient plus grave ou plus aigu suivant la hauteur à laquelle est tenu le cylindre, reconnaîtrait pour cause, d'après Faraday, une série de petites détonations, qui se succèdent avec assez de rapidité pour produire un son continu; on l'a également attribué à une sorte de contraction et de dilatation de la colonne d'air qui circule dans le grand tube, déterminée par la condensation de la vapeur d'eau qui se forme par l'union de l'hydrogène et de l'oxygène de l'air.

Le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, sont inaltérables à l'air.

Le *phosphore*, qui n'exerce aucune action sur le gaz oxygène à une température au-dessous de 27°, et sous la pression ordinaire de l'atmosphère, est au contraire attaqué par l'air atmosphérique sec ou hu-

mide, même au-dessous de zéro ; il en absorbe l'oxygène pour former de l'acide hypophosphorique : pendant ce phénomène, il se dégage une certaine quantité de lumière qui ne s'aperçoit bien que dans l'obscurité ; la chaleur qui se développe dans ce cas est assez élevée pour déterminer, au bout de quelques instants, l'inflammation du phosphore (voy. *Acide hypophosphorique*). Le plus léger frottement suffit pour enflammer le phosphore, aussi faut-il toujours le manier sous l'eau.

L'action de l'*air* sur le *phosphore* à une température élevée est la même que celle du gaz oxygène, excepté qu'elle est moins vive, et qu'il y a du gaz azote mis à nu (voy. page 78).

L'air transforme l'arsenic en acide arsénieux, si on élève la température (voy. p. 92) ; à froid il le ternit et le noircit s'il est humide (voy. *Oxyde d'arsenic*).

Caractères distinctifs de l'air atmosphérique. C'est le seul gaz qui fasse brûler les corps en combustion et qui ne rallume pas ceux qui, après avoir été éteints, ne présentent qu'un point en ignition.

Extraction. On peut remplir un flacon d'air, en le remplissant d'abord d'eau ou de sable, ou mieux encore de mercure, en le vidant dans l'atmosphère, et en le bouchant.

Composition et analyse de l'air. On sait aujourd'hui que l'air contient de l'acide carbonique, de l'eau, une petite quantité d'une matière hydrogénée qui paraît être un carbure d'hydrogène, en outre de l'oxygène et de l'azote. Je vais examiner successivement les moyens employés pour en faire l'analyse. 1° Pour constater la présence de l'acide carbonique, il suffit de faire passer l'air que l'on veut analyser à travers une certaine quantité d'eau de chaux ou de baryte très-limpide, soit au moyen d'un soufflet, soit en plaçant l'un de ces liquides dans un tube à boule de Liebig, à l'extrémité duquel on adapte un flacon d'aspiration ; il se formera des carbonates de chaux ou de baryte qui, étant insolubles, troubleront la liqueur. Si on pèse le carbonate de baryte obtenu avec une quantité *déterminée* d'air, après l'avoir lavé et desséché on aura facilement le poids de l'acide carbonique, puisqu'on sait que 100 parties de ce carbonate sont formées de 22,34 d'acide carbonique et de 77,66 de baryte. Suivant Théodore de Saussure, la quantité d'acide carbonique en volume renfermée dans 10,000 parties d'air est, terme moyen, au milieu du jour, de 4,9.

Les causes qui font varier les proportions de cet acide dans l'air sont assez nombreuses d'après ce savant. 1° La pluie, en traversant l'atmosphère, entraîne l'acide carbonique dans le sol; mais lorsque la terre se dessèche, le gaz se dégage et rentre dans l'atmosphère. 2° Les

gelées qui dessèchent la terre augmentent la proportion d'acide carbonique dans l'air; par contre, le dégel diminue cette proportion. 3° Il y a moins d'acide carbonique au-dessus des grands lacs qu'à la surface de la terre; la différence est de 0,5 sur 10,000 parties d'air. 4° La quantité d'acide carbonique augmente dans les lieux habités. 5° Sur les montagnes très-élevées, l'acide carbonique est plus abondant que dans les plaines, et sa proportion ne paraît pas varier pendant le jour et la nuit; dans les plaines au contraire, elle éprouve des variations notables. 6° La proportion d'acide carbonique est plus forte la nuit que le jour de 0,34 sur 10,000 parties d'air, ce qui s'explique par la décomposition qu'éprouve l'acide carbonique par suite de l'influence de la lumière sur les parties vertes des plantes. 7° D'après MM. Boussingault et Lewy, l'air d'une ville contient un peu plus d'acide carbonique que l'air de la campagne; sur 10,000 volumes, l'air pris à Paris contenait 3,190 d'acide carbonique, et celui pris à Andilly, près Montmorency, seulement 2,989.

2° Pour démontrer la présence de l'eau dans l'atmosphère, il suffit d'y placer un vase dont la température soit plus basse que celle de l'air de quelques degrés; aussitôt on voit l'eau se déposer à sa surface sous forme de gouttelettes ou de neige, selon l'intensité du refroidissement. On exécute cette opération en plaçant dans un flacon bien fermé un mélange de glace et de sel marin, ce qui donne un froid de plusieurs degrés au-dessous de zéro, qui suffit pour faire immédiatement congeler la vapeur d'eau suspendue dans l'air à la surface du flacon. On peut encore exposer pendant quelque temps à l'air certaines substances très-avides d'eau, pour les voir augmenter de volume et de poids par la grande quantité d'eau qu'elles ont absorbée.

On détermine la proportion de *vapeur aqueuse* contenue dans l'air en faisant passer une quantité connue de celui-ci à travers un tube rempli de filaments d'amiante imprégnés d'acide sulfurique concentré; le tube est pesé exactement avant et après l'expérience; la quantité dont son poids augmente indique le poids de l'eau renfermée dans le volume d'air sur lequel on opère; l'acide sulfurique retient seulement l'humidité de l'air, et n'absorbe ni l'oxygène, ni l'azote, ni l'acide carbonique. La proportion d'eau contenue dans l'air est très-variable et dépend de la température de l'air et des masses d'eau qui s'évaporent dans certaines localités; dans les circonstances ordinaires, l'air contient de 6 à 9 millièmes de vapeur d'eau.

Pour démontrer qu'il existe dans l'air une très-faible proportion d'un *principe carboné* autre que l'acide carbonique, on introduit, comme le faisait de Saussure, dans un eudiomètre, de l'air *dépouillé* d'acide car-

bonique, ne troublant plus l'eau de chaux, et on le mélange avec de l'hydrogène; à l'aide de l'étincelle électrique, on obtient de l'acide carbonique; or, cet acide n'a pu se former qu'aux dépens de l'oxygène et d'une certaine quantité de carbone. Pour s'assurer que ce carbone est combiné dans l'air avec de l'hydrogène, M. Boussingault fait passer de l'air atmosphérique *complétement privé* d'eau et d'acide carbonique, à travers du bioxyde cuivre chauffé au rouge, et il obtient de l'eau et de l'acide carbonique. Il parvient à priver l'air d'eau et d'acide carbonique, en faisant d'abord passer l'air à travers une dissolution de potasse pure, disposée dans l'appareil à boules de Liebig, qui s'empare de l'acide carbonique, puis à travers un flacon contenant des fragments de chlorure de calcium, et enfin à travers un autre tube semblable au précédent, garni d'asbeste imbibé d'acide sulfurique. (Boussingault, *Ann. de chim.*, octobre 1834.)

Ces expériences suffisent-elles pour mettre hors de doute la présence d'un carbure d'hydrogène dans l'air, et ne peut-on pas soutenir que l'eau et l'acide carbonique sont produits par la combustion de corpuscules solides, végétaux ou animaux, dont on constate facilement la présence dans l'air et qui ne sont retenus qu'incomplétement dans les tubes absorbants, lorsqu'on cherche à priver l'air de l'acide carbonique et de l'eau qu'il renferme?

3° Plusieurs procédés ont été employés pour doser les quantités d'*oxygène* et d'*azote* qui se trouvent dans l'air. Brun et Jean Rey avaient constaté, un demi-siècle avant Lavoisier, que l'étain chauffé avec le contact de l'air augmentait de poids. Bayen, l'un des contemporains de Lavoisier, avait fait la même observation pour le mercure. Aucun de ces chimistes cependant ne s'était demandé si cette augmentation de poids était due à l'absorption de l'air *dans son entier* ou à l'absorption d'un de ses éléments; d'où il résulte que l'on ne se doutait pas, à cette époque, qu'il y eût dans l'air de l'oxygène et de l'azote. C'est à Lavoisier que revient la gloire de cette mémorable découverte; il fit bouillir du mercure avec un volume déterminé d'air pendant cinq jours et il constata: 1° que 100 volumes d'air étaient réduits à 73; 2° que la poudre rouge qui s'était formée dans le matras (bioxyde de mercure) était plus pesante que le mercure employé; 3° qu'en chauffant ce bioxyde jusqu'au rouge naissant, on obtenait un certain volume de gaz *oxygène* et du mercure; 4° que les 73 volumes du gaz qui n'avait pas été absorbé par le mercure étaient du gaz *azote*; 5° enfin, qu'en mélangeant les volumes de gaz azote obtenus avec ceux du gaz oxygène fourni par le bioxyde de mercure, il reconstituait les 100 volumes d'air atmosphérique.

Au moment même où Lavoisier découvrait la composition de l'air, Scheele constatait aussi de son côté que les sulfures alcalins absorbent l'oxygène de l'air et laissent l'azote libre.

L'un des procédés employés pour déterminer les proportions d'oxygène et d'azote contenus dans l'air atmosphérique consiste à faire agir à froid un cylindre de phosphore sur une certaine quantité d'air dans un tube gradué, ou bien à chauffer un fragment de phosphore dans une petite cloche courbe *C*, placée sur la cuve à eau ou à mercure (voy. pl. 1re, fig. 3), avec un volume d'air exactement mesuré. Dans l'un et l'autre cas, le phosphore absorbe l'oxygène, et il ne reste que l'azote, dont le volume, comparé au volume primitif, fait connaître la quantité d'oxygène qui a disparu. On mesure ce volume à l'aide du tube gradué *XX*. (Voy. pl. 1re, fig. 4.) L'analyse de l'air par le phosphore, sans être d'une exactitude rigoureuse, est d'une exécution facile et suffit pour les expériences approximatives.

Un autre procédé, qui fut employé dans les belles recherches de MM. de Humboldt et Gay-Lussac, consiste à placer dans un eudiomètre à eau ou à mercure un certain volume d'air avec un excès de gaz hydrogène, relativement à la proportion d'oxygène soupçonnée dans l'air, et à effectuer la combustion de l'hydrogène au moyen de l'étincelle électrique. Après la détonation, en mesurant le résidu et en le retranchant du volume primitif du mélange, on connaît la quantité absorbée, qui, à son tour divisée par 3, donne la proportion d'oxygène au quotient, puisqu'il faut deux volumes d'hydrogène pour absorber un volume d'oxygène. Cette quantité d'oxygène, retranchée elle-même du volume d'air, fournit la quantité d'azote. Pour que les résultats soient exacts, il faut que le gaz hydrogène soit parfaitement pur, car s'il contenait du carbone ou du soufre, une portion de l'oxygène de l'air serait employée à brûler ces corps ; il faut en outre que l'hydrogène soit préparé au moment même où l'expérience doit être faite ; en effet, si l'hydrogène était conservé pendant quelque temps dans une éprouvette placée sur le mercure, il s'introduirait dans l'éprouvette une certaine quantité d'air qui rendrait l'analyse inexacte. Il importe aussi d'employer la proportion d'hydrogène désignée plus haut, et de ne pas trop faire prédominer celle de l'oxygène, autrement il pourrait rester une certaine quantité d'hydrogène qui échapperait à la combustion. MM. Gay-Lussac et de Humboldt ont fait voir qu'en faisant passer l'étincelle électrique à travers un mélange de 100 volumes d'hydrogène et de 200 d'oxygène, il y avait 2,6 d'hydrogène non brûlé ; en employant 100 d'hydrogène et 1600 d'oxygène, il n'y avait pas la moindre trace d'hydrogène brûlé. On a objecté contre le pro-

cédé d'analyse par le gaz hydrogène, qu'il pourrait se former, au moment où l'étincelle électrique touche le mélange gazeux placé sur l'eau, une petite quantité d'acide hypoazotique aux dépens de l'oxygène et de l'azote de l'air, ce qui serait une cause d'inexactitude. Peu importe, à l'aide des diverses précautions indiquées, le procédé d'analyse par l'hydrogène est un des plus satisfaisants.

Gay-Lussac a proposé aussi d'analyser l'air atmosphérique au moyen d'une lame de cuivre recouverte d'acide sulfurique étendu d'eau; le métal, sous l'influence de l'acide, s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'air et laisse l'azote. L'expérience se fait dans un tube gradué.

Postérieurement à ces recherches, MM. Dumas et Boussingault, par des expériences nombreuses et faites à l'aide de moyens qui leur ont permis de peser les quantités d'oxygène et d'azote contenues dans l'air, en ont fixé les proportions sans être obligés d'apprécier le volume des gaz, ce qui expose à des chances d'erreur. Voici, d'après eux, la description de cette nouvelle méthode. (Voy. *Annales de physique et de chimie*, novembre 1841, p. 261.)

«Nous étant procuré un ballon vide d'air *B*, nous le mettons en rapport avec un tube de verre *CC'*, long de 3 à 4 décimètres environ, plein de cuivre métallique réduit par l'hydrogène, et armé de robinets *r r'* à chaque extrémité, qui permettent d'y faire également le vide. On a d'ailleurs déterminé exactement le poids de ce tube. Le cuivre étant chauffé au rouge, on ouvre celui des robinets par où doit arriver l'air, qui se précipite alors dans le tube, où il cède à l'instant tout son oxygène au métal. Au bout de quelques minutes, on ouvre le second robinet, ainsi que celui du ballon *B*, et le gaz azote se rend dans le ballon vide *B*. Les robinets demeurés ouverts, l'air afflue, et à mesure qu'il passe dans le tube, il y abandonne son oxygène; c'est donc de l'azote pur que le ballon reçoit. Quand il en est plein ou à peu près, on ferme tous les robinets, on pèse ensuite séparément le ballon et le tube pleins d'azote, puis on les pèse de nouveau après y avoir fait le vide; la différence de ces pesées donne le poids du gaz azote. Quant au poids de l'oxygène, il est fourni par l'excès du poids que le tube qui contient le cuivre a acquis pendant la durée de l'expérience.»

On conçoit aisément quels soins il faut apporter à la détermination de la température du lieu où l'on opère et à la pression atmosphérique, ainsi qu'à la privation totale d'acide carbonique et d'humidité opérée au moyen des tubes *T T T' T'' T''' T''''* (voy. la légende de la figure de la pl. 4).

En opérant de cette manière, ces messieurs ont trouvé que l'air avait

une composition à peu près identique à Paris, à Bruxelles, à Copenhague, à Berne, dans l'Oberland, etc., c'est-à-dire qu'il contenait 20,8 d'oxygène en volume et 79,2 d'azote, et en poids 23 d'oxygène et 77 d'azote; tandis que l'air de la mer du Nord, recueilli en août, a donné à M. Lewy en moyenne 22,6 d'oxygène et 77,4 d'azote en poids, et celui qui avait été pris en mai, 23,116 d'oxygène et 76,884 d'azote.

On concevra facilement, d'après cela, qu'il est nécessaire que l'air analysé soit parfaitement privé de tous les corps étrangers qu'il contient; au moyen des tubes par lesquels l'air passe avant d'arriver dans le ballon, il se dépouille de l'acide carbonique et de l'eau qu'il renferme : en pesant comparativement ces tubes avant et après l'expérience, on peut donc connaître la quantité de ces deux corps contenue dans l'air.

C'est ainsi que l'on trouve que la proportion d'acide carbonique varie de 4 à 6/10,000. Mais comme la quantité de ces substances mêlées à l'air diffère selon qu'il est confiné ou libre, qu'il se trouve respiré par des animaux, ou au milieu de plantes et d'émanations de mille sortes, et qu'il peut alors contenir beaucoup d'autres principes, je crois que son influence sur l'économie animale et sur la végétation, dans ces divers états, sera beaucoup mieux placée à l'article *Respiration*.

Mais dès à présent il importe de noter que rien, dans le procédé de MM. Dumas et Boussingault, n'est disposé pour absorber la petite proportion du carbure d'hydrogène de l'air. Or il est aisé de voir que cette omission entraîne une légère cause d'erreur : en effet, l'air arrive dans le tube *CC* plein de cuivre métallique qu'il transforme en bioxyde de cuivre; mais celui-ci est en partie réduit par le carbure d'hydrogène de l'air, qui se trouve transformé en eau et en acide carbonique, aux dépens de l'oxygène de ce bioxyde, en sorte que l'augmentation de poids subie par le tube *CC* ne représente pas exactement celle qu'aurait dû lui faire subir l'oxygène de l'air qui s'est fixé sur le cuivre; elle est évidemment inférieure à celle que l'on aurait obtenue sans ce léger élément de perturbation. Pour éviter cet inconvénient, et parvenir à doser rigoureusement l'oxygène, il faudrait, au lieu de faire communiquer le tube *CC* avec le ballon *B*, placer immédiatement après ce tube une nouvelle série de tubes *TTT T' T''*, qui auraient pour but de priver l'azote qui va se rendre dans le ballon *B* de l'acide carbonique et de l'eau qui se sont formés dans le tube *CC*. En pesant ce tube après l'expérience, ainsi que les tubes qui précèdent immédiatement le ballon *B*, et en additionnant les quantités d'oxygène fournies par le cuivre du tube *CC*, par l'acide carbonique et par l'eau des derniers tubes d'absorption, on aurait le poids exact de l'oxygène contenu dans l'air.

De l'air confiné. — Pour se faire une idée exacte des effets nuisibles que doit entraîner la respiration d'un air *confiné*, il faut se rappeler que l'air à l'état normal ne contient, en moyenne, qu'une demi-partie d'acide carbonique sur mille; tandis que l'air sortant des poumons en renferme quatre parties sur *cent*, ce qui conduit nécessairement à admettre que lorsque plusieurs personnes respirent dans une atmosphère que l'on ne renouvelle pas, la masse d'air au milieu de laquelle on est, finit par contenir une proportion notable d'acide carbonique. Or l'expérience prouve, d'une part, qu'un chien de forte taille meurt promptement dans une atmosphère composée de 30 ou 40 parties d'acide carbonique, et de 70 à 60 parties d'air pur; et d'autre part, que lorsque la proportion d'acide carbonique atteint *un pour cent*, par suite de la respiration, le séjour des hommes dans une pareille atmosphère ne saurait se prolonger sans exciter bientôt une sensation de malaise prononcée. Ajoutons que l'air confiné n'est pas seulement vicié par une trop forte proportion de gaz acide carbonique, mais encore par la diminution du gaz oxygène : on sait en effet qu'à mesure que l'air se charge d'acide carbonique, la quantité d'oxygène diminue, parce qu'à chaque inspiration ce gaz est introduit dans les poumons et mêlé au sang veineux. Comment remédier aux conséquences funestes de la respiration d'un air confiné? En fournissant par heure, à chaque individu, de 6 à 10 mètres cubes d'air, et en adoptant un système de ventilation qui aurait pour base une ration d'air de 10 à 20 mètres cubes par heure et par homme; et encore, avec cette dernière ration, voit-on que les proportions d'acide carbonique contenu dans une atmosphère où respirent un grand nombre de personnes, comme à la Chambre des députés, sont de 2 à 4 millièmes, tandis qu'à l'état normal l'air n'en contient guère qu'un demi-millième. Que l'on juge maintenant de l'insalubrité de plusieurs salles d'hôpitaux, où la ration de l'air n'est que de 1 mètre 5 centimètres par individu et par heure, et où la ventilation est tout à fait insuffisante. (Voir, pour plus de détails sur la ventilation, le mémoire de M. Leblanc sur l'air confiné.) On se tromperait étrangement, si l'on croyait que l'influence délétère de l'air confiné ressemble en tout point à celle d'une atmosphère dans laquelle on aurait fait brûler du charbon ou tout autre corps combustible; dans ce dernier cas, le danger serait beaucoup plus grand, parce que l'air contiendrait, outre l'acide carbonique, une certaine quantité de gaz oxyde de carbone, corps beaucoup plus délétère que le gaz acide carbonique.

DE LA COMBUSTION.

Le mot *combustion* signifie, dans son acception ordinaire, le changement total qui s'opère dans la nature des corps combustibles, avec émission abondante de calorique et de lumière. Lavoisier et la plupart des chimistes modernes, au contraire, ont regardé la combustion comme un phénomène dans lequel l'*oxygène se combine avec un corps quelconque ;* suivant eux, il y a combustion toutes les fois que l'oxygène s'unit à d'autres corps, même lorsqu'il n'y a aucun dégagement sensible de calorique ni de lumière, tandis qu'ils n'admettent pas qu'il y ait *combustion* lors de la combinaison de deux ou de plusieurs corps ne contenant point d'oxygène, quand même cette combinaison serait accompagnée de flamme et d'un grand dégagement de chaleur.

Il suffit de réfléchir un instant, pour voir qu'il n'est guère possible d'admettre une pareille définition ; en effet, on observe tous les phénomènes de la *combustion* dans la formation d'une multitude de produits où l'oxygène n'entre pas : ainsi, que l'on introduise de l'arsenic pulvérisé dans une cloche remplie de chlore gazeux, ces deux substances simples se combineront, même à froid, il y aura dégagement de *calorique* et de *lumière,* et formation d'un liquide qui sera le chlorure d'arsenic. Des phénomènes analogues auront lieu si l'on substitue le phosphore à l'arsenic, et surtout le cuivre divisé en lames aussi minces que possible. D'un autre côté, on ne remarque aucun phénomène de *combustion* dans un grand nombre de cas où l'oxygène se combine avec des substances simples ; citons, pour exemple, l'oxydation du fer que l'on expose à l'air : on n'aperçoit aucun dégagement de *calorique* ni de *lumière ;* le fer se combine pourtant avec l'oxygène.

Frappés de l'insuffisance de la définition que je viens de combattre, quelques auteurs modernes l'ont rejetée, et ont présenté de nouvelles vues sur la combustion : ainsi Thompson admet l'existence de corps combustibles, de corps incombustibles, et d'autres qu'il nomme *soutiens de la combustion,* leur présence étant nécessaire pour que les corps combustibles brûlent. Suivant lui, la combustion n'est autre chose que la *combinaison d'un corps combustible avec un des soutiens de la combustion, combinaison qui a lieu avec dégagement de calorique* et *de lumière.* Les soutiens de la combustion sont simples ou composés : les premiers sont l'*oxygène,* le *chlore,* le *brome,* l'*iode,* le *fluor* (phthore) ; les autres sont l'air *atmosphérique*, l'*acide azotique,* et plusieurs composés dans lesquels on trouve l'un ou l'autre des soutiens simples.

Il est aisé de sentir combien cette manière d'envisager la combustion est plus exacte que celle de Lavoisier, dont elle diffère essentiellement; en effet, dans cette dernière, on n'admet qu'un simple soutien de la combustion, l'*oxygène,* et l'on fait abstraction du dégagement de calorique et de lumière, qui pourtant constitue le phénomène le plus essentiel de la combustion.

Toutefois la théorie de Thompson me paraît pouvoir être avantageusement modifiée. Quelle nécessité y a-t-il, par exemple, d'admettre des soutiens de la combustion? En les rejetant, on éviterait plusieurs inconvénients; par exemple, Thompson ne range point le *soufre* parmi les soutiens de la combustion; il le place, au contraire, dans la section des corps combustibles: or il est aisé de prouver qu'il appartient aussi bien à l'une qu'à l'autre de ces classes; en effet, il joue le rôle de combustible lorsqu'on le brûle au moyen de l'oxygène, qui agit alors comme soutien de la combustion; mais ne joue-t-il pas le rôle de soutien de la combustion lorsqu'on le fait chauffer avec le cuivre divisé, et qu'au moment de la combinaison il y a un dégagement considérable de calorique et de lumière? Objectera-t-on que, dans ce dernier cas, il n'agit pas comme *soutien*? il faudrait alors admettre, ou que la combustion n'a pas lieu, malgré le dégagement de calorique et de lumière, ou, si elle a lieu, que le cuivre en est le soutien: opinion qui ne s'accorde point avec les idées de Thompson sur la combustion.

Ces considérations m'engagent à regarder la combustion *comme un phénomène très-général, qui a lieu toutes les fois que deux ou un plus grand nombre de corps se combinent avec dégagement de calorique et de lumière.* J'avoue cependant que l'oxygène est, parmi les corps connus, celui qui donne le plus souvent lieu à ce dégagement, lorsqu'il s'unit à d'autres.

Combustion produite par la combinaison d'un corps solide avec un corps gazeux. Cette combustion peut avoir lieu à froid ou à une température élevée. 1° *A froid:* que l'on projette de l'antimoine, de l'arsenic ou de l'étain pulvérisés, dans un flacon rempli de *chlore* gazeux; dans le même instant, on apercevra une vive lumière, la température s'élèvera, et il se formera du chlorure d'antimoine, d'arsenic ou d'étain, qui paraîtra d'abord sous forme d'une fumée plus ou moins épaisse, et qui ensuite deviendra liquide; 2° *à une température élevée:* que l'on introduise dans un flacon rempli de gaz oxygène un fil mince d'acier, suspendu par une de ses extrémités à un bouchon de liége, offrant à l'autre extrémité un morceau d'amadou allumé; le fer brûlera avec le plus grand éclat et avec la plus grande rapidité, il se combinera avec l'oxygène,

et se transformera en oxyde noir; la température s'élèvera considérablement.

Si l'on détermine le poids du produit ou du corps brûlé, on le trouvera *égal* à celui *des corps* qui se sont combinés pendant la combustion. C'est à ce mode de combinaison que se rapportent les combustions ordinaires du charbon, du bois, etc., dans l'air atmosphérique; le carbone et l'hydrogène, en effet, se combinent avec l'oxygène pour former de l'acide carbonique et de l'eau, et l'azote de l'air est mis à nu. Les produits de cette combustion sont par eux-mêmes impropres à l'entretenir, et l'arrêteraient bientôt s'ils ne se trouvaient remplacés par une nouvelle quantité d'air; de là la nécessité d'établir un tirage dans les foyers domestiques. Cette combustion est d'autant plus énergique que le courant d'air est plus rapide; aussi augmente-t-on son intensité en soufflant sur le corps qui brûle. Par contre, on arrête la combustion en supprimant l'accès de l'air: c'est ce qui a lieu lorsqu'on recouvre le corps en ignition d'une cloche ou d'un étouffoir. Il est des corps qui ne brûlent ou qui ne brûlent bien que lorsqu'ils sont dans un grand état de division, tels sont les sulfures *pyrophoriques*. La combustion d'un corps allumé ne continue que parce que la température résultant de la combustion d'une partie de sa masse porte les parties voisines de celles qui brûlent à la température nécessaire pour entretenir la combustion; d'où il suit que la combustion s'arrête lorsque le corps allumé éprouve un refroidissement tel qu'il ne puisse plus se combiner avec l'oxygène. Ce fait explique pourquoi un morceau de fer porté au rouge, et qui brûle dans le gaz oxygène, s'éteint dans l'air atmosphérique froid, pourquoi un jet d'air trop rapide, dirigé sur une bougie, éteint la flamme en abaissant sa température.

Combustion produite par la combinaison d'un corps liquide avec un corps gazeux. Il suffit de mettre le feu à une huile volatile liquide, qui a le contact de l'air, pour que l'oxygène de l'air se *combine* avec l'hydrogène et le carbone de l'huile, avec lesquels il formera de l'eau et de l'acide carbonique; ces combinaisons auront lieu avec dégagement de calorique et de lumière, et le poids de l'eau et de l'acide carbonique formés sera *égal* à celui de l'huile qui aura été brûlée, et à celui de l'oxygène fourni par l'air. On pourrait encore faire brûler à froid un papier imprégné d'huile de térébenthine, dans du chlore gazeux contenu dans un flacon à col étroit. Il se produit de l'acide chlorhydrique, et il se dépose une quantité notable de charbon.

Combustion produite par la combinaison d'un corps liquide avec un corps solide. Que l'on chauffe, dans une capsule de porcelaine, 20 gr. de

gélatine sèche avec 10 grammes d'acide azotique concentré marquant 41 degrés à l'aréomètre, le mélange ne tardera pas à brûler avec une vive flamme; l'oxygène de l'acide se porte sur l'hydrogène et sur le carbone de la gélatine.

Combustion produite par la combinaison de deux corps solides. Si l'on mêle dans un creuset du soufre et du cuivre très-divisés, et qu'on élève suffisamment la température, ces deux corps se combineront; il y aura dégagement de calorique et de lumière, et par conséquent *combustion.* Ici, comme dans l'exemple précédent, le poids du corps brûlé (sulfure de cuivre) est exactement le *même* que celui du soufre et du cuivre qui se sont combinés.

On pourrait encore citer comme exemple de ce genre de combustion la poudre à canon, qui n'est autre chose que la réunion de trois corps solides: l'azotate de potasse, le soufre et le charbon; sa combustion est évidemment l'effet de la combinaison de l'oxygène qui fait partie de l'acide azotique de l'azotate de potasse (1) avec le soufre et le charbon.

Combustion produite par la combinaison de deux gaz. Lorsqu'on met le feu à un mélange de deux volumes de gaz hydrogène et d'un de gaz oxygène, il y a combustion, formation d'eau, et la chaleur dégagée est assez intense pour fondre une multitude de corps infusibles par tout autre moyen. Le poids du liquide obtenu est le *même* que celui des deux gaz qui se sont combinés. On peut encore enflammer un mélange de bicarbure d'hydrogène et de chlore gazeux; on aperçoit une belle flamme verte, il se forme de l'acide chlorhydrique, et il se dépose une grande quantité de charbon.

Combustion produite par la combinaison de plusieurs liquides. Si on verse de l'acide azotique sur de l'huile de térébenthine préalablement mêlée avec une certaine quantité d'acide sulfurique, le mélange prend feu subitement, et il se dégage une très-grande quantité de calorique et de lumière. Cette combustion est le résultat de la combinaison de l'oxygène de l'acide azotique avec l'hydrogène et le carbone de l'huile.

La plupart des chimistes ont admis que le calorique qui se dégage dans les diverses combustions dont je viens de parler provient du rapprochement des molécules : ainsi, disent-ils, lorsque l'arsenic est projeté dans du chlore gazeux, celui-ci passe à l'état solide, et abandonne par conséquent une grande portion du calorique qui le tenait à l'état de

---

(1) L'acide azotique est formé d'oxygène et d'azote; l'azotate de potasse est composé d'acide azotique et de potasse.

gaz; il en est de même du gaz oxygène, qui brûle le fer, l'hydrogène, etc. Toutefois ils admettent aussi que l'arsenic, le fer et l'hydrogène, peuvent dégager une certaine quantité de calorique. Quant à la lumière, ils lui attribuent la même origine, soit qu'on la considère comme une modification du calorique, soit qu'on la regarde comme un fluide distinct.

Les travaux de MM. Delaroche et Berard, relatifs au calorique spécifique des gaz, ne permettent plus d'adopter cette manière de voir, du moins dans beaucoup de cas : il résulte, en effet, de leurs expériences, *que la chaleur spécifique du corps brûlé est souvent aussi grande ou même plus grande que la somme de celle des éléments qui se combinent pendant la combustion.* Je citerai pour exemple la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène pour former de l'eau. La chaleur spécifique de l'hydrogène qui entre dans la composition de 100 parties d'eau (en poids) peut être représentée par 38,69; la chaleur spécifique de l'oxygène, qui fait partie de la même quantité d'eau, est égale à 20,83; ce qui donne, pour la chaleur spécifique du mélange, 59,52 : or, la chaleur spécifique des 100 parties d'eau qui résultent de cette combustion, et que je supposerai refroidie et liquide, est de 100, c'est-à-dire 40,48, de plus que celle de ses deux éléments à l'état de gaz; il est donc impossible d'admettre que la quantité énorme de calorique, dégagée pendant la combustion du gaz hydrogène dans l'oxygène, provienne de l'un ou l'autre de ces gaz; car, s'il en était ainsi, l'eau devrait en contenir moins, tandis qu'elle en renferme plus.

Si les explications admises jusqu'à ce jour sur l'origine du feu sont défectueuses, dit Berzelius, je me vois forcé d'en chercher d'autres. «Pourquoi ne pas adopter, continue ce savant, que, dans toute combinaison chimique, il y a neutralisation des électricités opposées, et *que cette neutralisation produit le feu, de la même manière qu'elle le produit dans les décharges de la bouteille électrique ?*» L'opinion de Dulong et Petit est tout à fait conforme à celle de Berzelius. Voici ce qu'ils disent à la page 411 du tome X des *Annales de physique et de chimie* : «Davy a prouvé depuis longtemps qu'en faisant communiquer les deux pôles d'une pile voltaïque par un morceau de charbon *placé dans un gaz impropre à la combustion*, on pouvait entretenir ce corps dans un état de *violente ignition* aussi longtemps que la pile reste en activité, et sans que le charbon éprouvât la moindre altération chimique. D'un autre côté, on est autorisé à conclure d'un grand nombre d'expériences galvaniques, que tous les corps qui se combinent se trouvent, l'un par rapport à l'autre, au moment de la combinaison, précisément dans les mêmes conditions électriques que les deux pôles d'une pile? N'est-il

donc pas probable que la même cause qui produit l'incandescence du charbon, dans la belle expérience que nous venons de citer, est aussi celle qui élève plus ou moins la température du corps pendant l'acte de la combinaison? C'est du moins un rapprochement fondé sur les plus fortes analogies, et qui mérite d'être suivi dans toutes ses conséquences. »

Ne sait-on pas d'ailleurs que M. Becquerel a prouvé que lorsqu'un morceau de papier brûle, le papier s'électrise positivement, et la flamme négativement. Si l'on fait brûler de l'alcool dans une capsule de cuivre, celle-ci s'électrise positivement. (*Annales de chimie et de physique*, t. XVII.)

D'un autre côté, il a été démontré par M. Pouillet que, dans toute combustion opérée par le gaz oxygène, ce gaz s'entoure d'une atmosphère d'électricité positive, tandis que le corps qui brûle est enveloppé de fluide électrique négatif.

Quoi qu'il en soit, voici les résultats de quelques expériences tentées par M. Despretz, pour déterminer la quantité de chaleur qui se développe pendant la combustion d'un certain nombre de corps: 1° une partie de charbon de sucre pur, obtenu en calcinant le sucre à un feu de forge, dégage en brûlant une quantité de chaleur capable de fondre 104,2 parties de glace, ou capable d'élever une partie d'eau de 0° à 7914°,7; 2° la chaleur développée par une partie d'hydrogène qui brûle peut fondre 315,2 parties de glace, ou élever une partie d'eau de 0° à 23640°; 3° le fer, le zinc, l'étain, le protoxyde d'étain, dégagent sensiblement la même quantité de chaleur pour le même volume d'oxygène; cette quantité est égale aux $\frac{5}{3}$ de celle que développe le charbon; 4° enfin un corps qui ne change pas le volume du gaz oxygène pendant la combustion dégage la même quantité de chaleur, quelle que soit la densité de ce gaz: par exemple, le charbon dégage sous deux ou trois pressions la même quantité de chaleur que sous la pression ordinaire. On sait que plus un combustible contient de carbone et d'hydrogène, plus sa valeur calorifique est considérable.

On a donné le nom d'*unité de chaleur* ou de *calorie* à la quantité de chaleur nécessaire pour élever un kilogramme d'eau de 1 degré du thermomètre centigrade. La puissance calorifique d'un combustible sera donc représentée par le nombre d'*unités de chaleur* produites par la combustion complète d'un kilogramme de ce combustible. C'est ainsi que l'on a constaté que le pouvoir calorifique du bois desséché à l'air, et contenant encore 25 % d'eau, se trouve compris entre 2,800 et 2,900, tandis que celui du charbon de bois est beaucoup plus élevé.

Voici les nombres de calories obtenus pour quelques autres corps combustibles pour 1 kilogramme :

Carbone.	7,224
Hydrogène.	34,995
Protocarbure d'hydrogène. . .	11,900
Bicarbure d'hydrogène.	12,170
Oxyde de carbone.	2,500

Qu'il y a loin de cette manière d'envisager la combustion aux diverses hypothèses imaginées par les chimistes qui avaient précédé Lavoisier, pour se rendre raison du phénomène !

Parmi les anciennes théories de la combustion, la plus célèbre est, sans contredit, celle de Stahl. Suivant cet auteur, un corps n'est combustible que parce qu'il contient un principe subtil, insaisissable, connu sous le nom de *phlogistique*. Lorsqu'on fait brûler ce corps, le phlogistique se dissipe, et c'est dans cette séparation que consiste la combustion : aussi le résidu est-il incombustible. Au moment de se dégager, le phlogistique est affecté d'un mouvement violent : la chaleur et la lumière ne sont autre chose que ce principe subtil dans cet état de grande agitation. Éclaircissons cette théorie par un exemple : le cuivre était considéré comme composé de *phlogistique* et de *chaux* (oxyde de *cuivre*); lorsqu'on le faisait brûler, le phlogistique se dégageait, et le résidu était de la *chaux de cuivre* (oxyde de cuivre), substance brûlée, et par conséquent incombustible. Au contraire, toutes les fois qu'un corps incombustible devenait combustible, il ne faisait que se combiner avec le phlogistique : par exemple, lorsqu'en chauffant fortement la *chaux de cuivre*, dont j'ai parlé, avec du charbon, on obtenait le cuivre qui jouissait de nouveau de la propriété de brûler, c'était parce que le charbon avait fourni du phlogistique qui s'était combiné avec la chaux de cuivre. Il aurait suffi, pour renverser cette théorie, et en faire sentir toute l'inexactitude, de peser comparativement le cuivre avant et après avoir été brûlé : on aurait vu que son poids était plus considérable après la combustion ; or, comment se pourrait-il qu'un corps augmentât de poids en perdant un de ses principes constituants, le phlogistique?

DE LA FLAMME.

H. Davy, dans un travail intéressant sur la flamme, est parvenu à un certain nombre de résultats importants que je crois devoir faire connaître.

A. La flamme n'est autre chose, suivant le célèbre chimiste anglais, qu'une matière gazeuse chauffée au point d'être lumineuse, et jouissant d'une température qui surpasse la chaleur blanche des corps solides (1).

Expériences. 1° Placez à moins de 2 millimètres de la flamme d'une lampe à esprit-de-vin un fil fin de platine, cachez cette flamme à l'aide d'un corps opaque : le fil deviendra blanc par l'effet de la chaleur, quoiqu'il n'y ait point de lumière visible dans l'endroit où il se trouve. 2° Si, au lieu de cacher la flamme, on éteint la lampe, le platine reste encore rouge de feu.

B. La lumière de la flamme est extraordinairement brillante et intense lorsqu'il se forme quelque *matière solide* et fixe dans cette flamme : ainsi le phosphore, qui se transforme, par la *combustion* rapide, en acide phosphorique *solide,* brûle avec une flamme très-intense; il en est de même du zinc, qui, par la combustion, se change en oxyde de zinc solide. Au contraire, lorsqu'il ne se produit point de matière solide dans la flamme, celle-ci est extrêmement faible et transparente : tel est le cas du soufre que l'on fait brûler dans le gaz oxygène, et qui se transforme *en gaz acide sulfureux.*

Veut-on augmenter l'intensité de la flamme de ce corps, on n'a qu'à la mettre en contact avec de l'amiante, de l'oxyde de zinc, une gaze métallique ou toute autre matière solide.

Si les flammes du gaz de l'éclairage, des bougies et des lampes, sont si éclairantes, c'est qu'elles sont principalement le résultat de la combustion du carbure d'hydrogène gazeux, lequel éprouve une combustion incomplète et donne naissance à du charbon qui devient d'autant plus incandescent, qu'en brûlant, l'hydrogène produit une grande élévation de température.

C. Le pouvoir éclairant d'un flamme est influencé par la quantité d'air qui arrive sur elle : quand celui-ci est très-abondant, il en diminue l'intensité en la refroidissant; tandis que dans le cas contraire, la combustion est incomplète, et la flamme devient fuligineuse. On peut dire que la flamme atteint son maximum de clarté au moment où elle est près de donner de la fumée.

D. La température d'une flamme n'est pas en rapport avec son pou-

---

(1) Tout en accordant que la température de la flamme est des plus élevées, n'est-il pas plus rationnel d'attribuer la chaleur extrême du fil de platine à la propriété qu'il a de favoriser la combustion des gaz inflammables ? Dans cette hypothèse, le fil métallique déterminerait l'union du carbure d'hydrogène gazeux qui se dégage de l'esprit-de-vin, avec l'oxygène de l'air.

voir éclairant; ainsi la flamme de l'hydrogène, à peine visible, donne beaucoup de chaleur.

E. La flamme d'un corps simple en combustion est homogène dans toutes ses parties; le contraire a lieu pour celle des corps *composés*. A l'appui de cette dernière assertion, je citerai la flamme d'une bougie et celle du chalumeau. La flamme d'une bougie présente quatre parties distinctes : 1° la base, qui est d'un *bleu foncé* et qui est formée par la vapeur combustible dont la température n'est pas assez élevée pour brûler avec facilité; 2° un cône intérieur *obscur* et *jaunâtre,* formé de vapeur combustible très-chauffée, mais qui ne brûle pas, faute d'oxygène; 3° une enveloppe conique très-*éclatante ;* ici la combustion se fait avec un dépôt de charbon qui augmente l'intensité de cette partie de la flamme; 4° une enveloppe conique très-peu lumineuse qui circonscrit la flamme; la combustion est complète dans cette partie de la flamme, et la température qui s'y développe est très-élevée. Quant à la flamme du chalumeau, elle se compose de deux parties: l'inférieure, que l'on nomme *flamme bleue,* est désoxydante et fondante, surtout vers son extrémité, où elle est très-chaude; l'autre partie, formée par l'extrémité du dard, est à peine lumineuse et très-oxydante.

F. Lorsqu'on fait passer la flamme à travers une gaze métallique très-serrée, qui est à la température ordinaire, ce tissu refroidit le gaz qui le traverse de manière à réduire sa température au-dessous du degré auquel il est lumineux. — *Expériences.* 1° Si l'on allume le gaz hydrogène qui se dégage d'une lampe philosophique (voy. p. 100); si on met un peu au-dessus de la flamme une gaze métallique dont les trous soient excessivement petits, le gaz hydrogène traversera la gaze, mais la matière gazeuse qui constitue la flamme sera tellement refroidie par cette gaze, qu'on ne pourra pas enflammer une allumette soufrée placée un peu *au-dessus* de la gaze, tandis qu'on l'enflammera facilement dans l'espace qui sépare cette toile métallique de l'ouverture du tube qui donne issue au gaz hydrogène; 2° que l'on éteigne la flamme de la lampe philosophique et que l'on place la gaze métallique un peu au-dessus de l'ouverture du tube par lequel sort le gaz hydrogène, celui-ci traversera la gaze, et pourra être enflammé à l'aide d'un corps en combustion, *au-dessus* de la toile; à son tour, la flamme que produira l'hydrogène en brûlant au-dessus de la gaze sera refroidie par cette gaze; en sorte qu'il sera impossible d'enflammer une allumette éteinte que l'on placera entre la face inférieure de la toile et l'extrémité du tube qui donne issue au gaz.

Plus les trous de la gaze sont petits, plus la flamme a de difficulté à les traverser, tout étant égal d'ailleurs. Plus les corps qui produisent la

flamme sont combustibles, ou, en d'autres termes, plus cette flamme est chaude, moins la gaze métallique oppose de résistance à se laisser traverser. En général, on facilite le passage de la flamme à travers la gaze, en chauffant celle-ci jusqu'au rouge ou jusqu'au rouge blanc. Il résulte des expériences de H. Davy, qu'un fil de fer d'environ un demi-millimètre d'épaisseur, chauffé même jusqu'au rouge blanc, n'enflamme pas le carbure d'hydrogène gazeux qui se dégage des mines de charbon de terre, tandis qu'un fil de la même épaisseur, chauffé seulement jusqu'au rouge-cerise, enflamme le gaz hydrogène.

La belle découverte de la lampe de sûreté, faite par H. Davy, est une conséquence de ces résultats. On sait que les mineurs courent souvent les plus grands dangers lorsqu'ils sont éclairés par une lampe ordinaire; en effet, ils sont alors victimes de la détonation qui a lieu au moment où l'air se mêle avec le carbure d'hydrogène gazeux qui se dégage des mines de charbon de terre, et que le mélange est en contact avec un corps lumineux. On évite facilement cette explosion en construisant une lampe surmontée d'un fil de platine, dont la cage cylindrique a un diamètre qui ne surpasse pas 54 millimètres, et dont les jours sont recouverts d'une toile métallique ayant 750 ouvertures environ sur un carré de 27 millimètres de côté; le fil de fer peut avoir moins d'un demi-millimètre: il est évident que la lumière placée dans cette lampe éclairera suffisamment, et ne traversera pas la toile métallique; par conséquent on n'aura pas à craindre qu'elle enflamme le mélange détonant dont j'ai parlé. — *Expérience.* Que l'on introduise lentement la lampe de Davy allumée dans un grand vase contenant un mélange d'air atmosphérique et de vapeur d'éther ou d'alcool: la combustion continuera d'avoir lieu jusqu'à ce que la flamme soit arrivée assez bas pour être éteinte par les gaz qui se dégagent par suite de la décomposition de l'éther et de l'alcool, et qui sont impropres à la combustion; mais le fil de platine placé à très-peu de distance de la flamme restera rouge (voyez page 115) et éclairera suffisamment. On voit donc que le mineur trouvera dans ce fil de platine assez de lumière pour se diriger et échapper au danger; d'ailleurs il se dégagera de ce fil assez de chaleur pour rallumer la lampe aussitôt que le mineur se trouvera dans une atmosphère moins viciée, comme on peut s'en convaincre en élevant, dans l'expérience que je décris, la lampe éteinte jusqu'auprès de l'ouverture du bocal, là où l'air n'est plus vicié. (Voyez, pour plus de détails, les divers mémoires de H. Davy, insérés dans les *Annales de physique et de chimie*, tome I, III et IV.)

DES COMPOSÉS D'OXYGÈNE ET D'UN DES CORPS SIMPLES PRÉCÉDEMMENT ÉTUDIÉS.

Ces composés sont des acides ou des oxydes.

On donne le nom d'*acide* à une substance solide, liquide ou gazeuse, douée *en général* d'une saveur aigre ou caustique, suivant qu'elle est étendue ou concentrée, de la propriété de s'unir en certaines proportions aux oxydes métalliques pour former des sels, et de la faculté de rougir les teintures de tournesol et de violettes, ainsi que de jaunir ou de rougir l'hématine (1). Il y a un petit nombre de substances rangées parmi les acides, qui pourtant ne jouissent pas de la propriété de rougir les couleurs bleues végétales.

Tous les acides ont la plus grande tendance à se porter vers les corps électrisés positivement : ceux qui sont formés par l'oxygène et par un corps simple sont décomposés par la pile voltaïque; l'oxygène se porte au pôle positif, et le corps simple au pôle négatif. Ils sont presque tous solubles dans l'eau; en effet, on ne doit guère considérer comme insolubles, parmi les acides minéraux, que les acides antimonique, antimonieux, silicique, tungstique, titanique et stannique.

Pendant longtemps les chimistes ont cru que l'oxygène entrait dans la composition de tous les acides, et ont regardé ce corps comme le seul principe acidifiant. Cette opinion n'est plus admissible depuis que l'existence d'un certain nombres d'acides sans oxygène est parfaitement établie. Ces acides sans oxygène sont déjà nombreux; plusieurs d'entre eux sont formés par l'hydrogène et par un ou deux corps simples : tels sont les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, sulfhydrique, sélénhydrique, fluorhydrique (fluorique), cyanhydrique (prussique), et xanthydrique; d'autres sont composés de fluor et de bore, ou de fluor et de silicium. Toutefois les acides qui ne contiennent pas d'oxygène présentent une anomalie dans leur réaction sur les oxydes métalliques, que j'examinerai plus loin, ce qui établit entre eux et ceux qui sont oxygénés une grande différence.

---

(1) M. Robert Kane regarde la partie *soluble* de l'*infusum* de tournesol, comme étant formée d'acide *litmique* uni à de l'ammoniaque et à de la potasse. Ces deux litmates sont *bleus*, tandis que l'acide litmique est *rouge* : aussi, lorsqu'on verse un acide tant soit peu fort sur le tournesol, l'acide s'empare-t-il des alcalis, et met l'acide *litmique rouge* à nu. (Voyez *Journal de chim. méd.*, janvier 1839, pag. 60.)

Action des acides sur l'économie animale.

Les acides affaiblis, introduits dans l'estomac, donnent lieu à un sentiment de fraîcheur générale. Administrés convenablement, ils ralentissent la circulation, étanchent la soif, augmentent la sécrétion de l'urine et le ton de l'estomac; cependant les individus qui en abusent éprouvent des symptômes fâcheux, tels que la destruction de l'émail des dents, un sentiment de constriction et d'âcreté dans la gorge, la cardialgie, la toux, l'amaigrissement, qui est la suite de l'altération des digestions, et le racornissement du canal digestif, des glandes lymphatiques et de quelques autres organes.

On les emploie avec le plus grand succès dans les fièvres dites bilieuses, principalement dans celles qui sont continues ou rémittentes, dans les fièvres dites adynamiques et putrides, dans le scorbut avec ou sans dévoiement, dans les diarrhées bilieuses très-considérables, dans celles qui sont anciennes, dans les hémorrhagies passives du poumon, de l'utérus, de la vessie urinaire, du conduit alimentaire, dans les catarrhes chroniques de ces divers organes, dans les hydropisies atoniques. Sydenham et quelques autres auteurs en ont obtenu de très-bons effets dans la petite vérole, lorsque la suppuration languit, qu'elle est d'un mauvais caractère, et qu'il se développe des pétéchies dans l'intervalle des boutons. Ils sont contre-indiqués au début de la phthisie pulmonaire et dans les phlegmasies aiguës du poumon. Pour les administrer, on les mêle avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ait un degré d'acidité agréable au goût, et on fait prendre plusieurs verres de ce liquide dans la journée.

Les acides affaiblis sont employés à l'extérieur comme astringents, dans les hémorrhagies des petits vaisseaux, et dans les écoulements passifs ou par relâchement; on s'en sert aussi quelquefois comme répercussifs dans certaines éruptions cutanées, mais la répercussion qu'ils déterminent peut souvent être dangereuse.

Les acides concentrés agissent tous comme de puissants escharotiques; ils irritent, enflamment, ulcèrent les parties avec lesquelles on les met en contact, et donnent lieu aux symptômes de l'empoisonnement produit par les poisons corrosifs et âcres (voy. ma *Médecine légale*, t. III, 4e édit.). Cependant les médecins les prescrivent quelquefois avec succès à l'extérieur: ainsi ils sont avantageux pour détruire les poireaux, les verrues, la pustule maligne, etc.; ils entrent dans la composition de certains onguents dont on se sert pour exciter la peau dans quelques maladies chroniques de cet organe, etc.

DE L'EAU (PROTOXYDE D'HYDROGÈNE). HO. Équivalent = 112,5.

L'eau est composée de 2 parties d'hydrogène et de 1 d'oxygène en volume, ou bien, d'après M. Dumas, de 8 parties d'oxygène et de 1 d'hydrogène en poids, ce qui équivaut, pour 100 parties d'eau, à 88,888 d'oxygène, et à 11,112 d'hydrogène. Elle est très-répandue dans la nature : à l'état solide, elle constitue la glace ou la neige, que l'on trouve constamment sur les hautes montagnes et sous les pôles ; à l'état liquide, elle recouvre une assez grande partie de la surface du globe, mais elle n'est jamais pure : l'eau de mer, des rivières, etc., contient toujours des substances étrangères ; enfin, à l'état de vapeur, l'eau fait partie de l'atmosphère.

L'eau pure est un liquide transparent, incolore, inodore, susceptible de mouiller et de dissoudre une quantité innombrable de corps ; sa pesanteur a été déterminée avec soin : à la température de 4° + 0 c., un centilitre pèse 10 grammes (1). La compressibilité de l'eau a été mise hors de doute par les expériences de Canton, de MM. Parkins, Dessaigne et OErstedt : d'après ce dernier savant, une pression égale à celle de l'atmosphère produit dans l'eau une diminution de volume de 0,000045. M. Parkins l'a estimée à 0,000048 pour chaque atmosphère, après avoir soumis le liquide à une pression de plusieurs centaines d'atmosphères. (Voy. *Annales de physique et de chimie*, t. XVI, XXI et XXII.)

Ce fut en 1781 que Cavendish, Priestley et Watt, démontraient qu'en brûlant le gaz hydrogène dans l'air, on obtient de l'eau. En 1789, Lavoisier fit voir que l'eau, considérée jusqu'alors comme un corps simple, était formée d'hydrogène et d'oxygène, et que ces deux gaz, en se combinant, donnaient une quantité d'eau égale à leur propre poids. Ces résultats furent surtout mis hors de doute par l'expérience mémorable que firent Lavoisier et Meusnier, en 1785, dans laquelle ils produisirent plus de 400 grammes d'eau, par la combustion lente de grandes quantités d'hydrogène et d'oxygène accumulés dans un appareil de leur invention. Plus tard Gay-Lussac et Humboldt démontrèrent que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

On prouve que l'eau est composée d'oxygène et d'hydrogène par l'analyse et par la synthèse.—*Par l'analyse*. On décompose l'eau par la pile électrique

---

(1) Le poids de l'eau n'est jamais plus grand qu'à la température de + 4° cent. (voy. le mémoire d'Hallströmn ; *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXVIII, p. 93).

(voy. p. 30), ou bien en faisant passer de la vapeur aqueuse à travers de la tournure de fer disposée dans un tuyau de porcelaine chauffé jusqu'au rouge; il se dégage du gaz hydrogène et il se produit de l'oxyde de fer noir (protoxyde + sesquioxyde). On peut encore la décomposer par la chaleur *seule*, d'après Grove, soit en la faisant passer à l'état de *vapeur* à travers un tube de platine *bien incandescent*, soit en la chauffant à l'état *liquide* à l'aide d'un fort fil de platine *incandescent*. Voici comment M. Grove conseille de procéder dans ce dernier cas : On fond au chalumeau de Brook (voy. p. 58) un fil de platine fort, jusqu'à ce qu'il se soit formé à son extrémité une boule de la grosseur d'un petit pois ou d'un grain de poivre, puis on fait bouillir de l'eau distillée qu'on laisse refroidir dans le vide de la machine pneumatique, pour la purger d'air autant que possible. On élève cette eau à la température de 93° c., et on en remplit un tube fermé par un bout, qu'on renverse ensuite dans une capsule de porcelaine pleine de la même eau. Une lampe à l'alcool placée sous la capsule sert à maintenir l'eau à la température indiquée. Cela fait, on plonge la petite boule de platine dans le dard d'un chalumeau de Brook; on la chauffe jusqu'à ce qu'elle soit prête à se fondre, puis on la porte rapidement sous le tube. Un gaz permanent se dégage et s'élève dans le tube; ce gaz est un mélange d'oxygène et d'hydrogène avec un peu d'air ou d'azote contenu dans l'eau. (*Journal de pharmacie*, août 1847.) — *Par la synthèse*. 1° A l'aide d'une étincelle électrique, on brûle *lentement* un mélange de gaz hydrogène et oxygène dans un grand ballon entouré d'une grille, et dans lequel on avait fait préalablement le vide; 2° on fait passer du gaz hydrogène pur et parfaitement sec à travers du bioxyde de cuivre chauffé jusqu'au rouge dans un tube de verre enveloppé de clinquant et disposé sur une grille; l'hydrogène enlève l'oxygène du bioxyde de cuivre, et l'on obtient du cuivre métallique et de l'eau; celle-ci est reçue dans un appareil à boules de Liebig, vide et bien sec; il suffit d'une heure pour former ainsi plusieurs grammes d'eau.

Si l'on fait chauffer de l'eau à 10° + 0, elle se dilate, sa température s'élève, et lorsqu'elle est parvenue à 100°, la pression de l'air étant de 0,76 centimètres, elle passe rapidement à l'état de vapeur, bout, et son volume devient 1698 fois plus grand. Dans ces conditions, l'eau ne peut acquérir une température supérieure à 100°, car la quantité de vapeur qui se forme dans le même temps que l'eau s'échauffe dépense tout le calorique, qui sans cela pourrait s'accumuler au sein de l'eau; aussi, en faisant l'expérience dans un vase très-résistant et bien fermé, tel que la marmite de Papin, peut-on élever la température de l'eau même jus-

qu'au rouge. Tout le monde sait que la vapeur d'eau portée de cette manière à une chaleur supérieure à 100° possède une force élastique et une expansibilité qui servent de moteur à toutes les machines dites par cela même à vapeur. La température de l'eau chauffée dans un vase incandescent est *toujours moindre* que 100° ; en effet, si on laisse tomber quelques gouttes d'eau dans un creuset de platine chauffé au rouge-blanc, le creuset ne sera nullement mouillé, et l'évaporation sera presque nulle ; tandis que si l'on enlève le creuset du feu, et qu'on le laisse refroidir, dès qu'il parviendra au-dessous du rouge brun, l'eau entrera tout à coup dans une violente ébullition, et se transformera rapidement en vapeurs. Ces résultats obtenus par M. Le Chevalier sont conformes à ceux qu'avaient fournis les expériences de Leidenfrost et de Klaproth. L'eau entrerait encore en ébullition si on la faisait tomber tout à la fois et non goutte à goutte ; c'est qu'alors, le creuset se trouvant refroidi immédiatement, l'eau absorberait la chaleur aussitôt que le creuset la reçoit, et elle se vaporiserait, tandis qu'au contraire, lorsqu'une goutte d'eau tombe sur la surface chauffée, elle ne peut pas subitement abaisser assez la température, et il se forme seulement une certaine quantité de vapeur qui l'isole et l'empêche de se trouver ainsi en contact direct avec la paroi chauffée.

J'ai déjà dit que l'eau placée dans certaines conditions peut être décomposée par la chaleur *seule* (voy. p. 121).

Lorsqu'au lieu de soumettre de l'eau à 10° à l'action du calorique, on la place dans un lieu froid, on remarque qu'elle se refroidit et se contracte jusqu'à ce qu'elle soit parvenue à environ 4° + 0° ; alors elle reste stationnaire pendant quelques instants, et si l'on continue à la refroidir, elle se *dilate* et se congèle après avoir perdu l'air qu'elle contient, en sorte qu'au moment de la congélation, elle se trouve au-dessus de son premier niveau ; elle porte alors le nom de *glace*, qui occupe un volume plus considérable que l'eau liquide à zéro : d'où il résulte que la glace doit être plus légère que l'eau liquide. L'eau solide peut être amorphe ou cristallisée en prismes hexaèdres à angles de 60 et de 120 degrés, ou en dodécaèdres isocèles possédant la double réfraction.

C'est à cette augmentation de volume qu'il faut rapporter la rupture des vases dans lesquels l'eau se congèle et la dégradation des édifices construits en pierres poreuses dans lesquelles de l'eau se solidifie ; c'est aussi à la même cause qu'il faut attribuer la rupture des vaisseaux capillaires des végétaux et leur mort.

Le degré de pureté influe beaucoup sur le point de la congélation de l'eau. Gay-Lussac a vu que l'on pouvait abaisser la température d'une

certaine quantité d'eau pure et bouillie jusqu'à 12° — 0 sans qu'elle se congelât, mais qu'alors il suffisait du plus léger mouvement pour la solidifier immédiatement. L'eau qui tient des sels en dissolution se congèle plus lentement que l'eau pure ; aussi, lorsqu'une dissolution saline éprouve une congélation partielle, c'est l'eau pure qui se solidifie la première, tandis que les sels restent dans l'eau mère.

La *lumière* est en partie réfléchie par l'eau sur laquelle elle tombe ; aussi ce liquide peut-il servir jusqu'à un certain point de miroir. L'eau pure n'est point conducteur du *fluide électrique ;* il n'en est pas de même lorsqu'elle contient un peu d'acide ou de sel : dans ce cas, elle le conduit très-bien. Elle est facilement décomposée par un courant galvanique ; il suffit de faire communiquer les deux pôles d'une pile avec de l'eau renfermée sous deux petites cloches séparées pour apercevoir bientôt au pôle positif le dégagement du gaz oxygène et au pôle négatif celui de l'hydrogène, qui présente toujours un volume double du précédent (voy. p. 30).

Action de l'eau sur les gaz. L'eau dissout certains gaz sans se combiner avec eux : tels sont l'oxygène, l'hydrogène, le chlore, l'acide carbonique ; il suffit de porter le liquide à l'ébullition pour chasser la totalité de ces gaz. Si, au contraire, il existe une combinaison entre l'eau et ces gaz, comme cela a lieu par exemple pour le gaz acide chlorhydrique, le gaz ammoniac, etc., l'eau ne perd qu'une portion de ces gaz par l'action de la chaleur, et si on continue à chauffer, la dissolution passe intégralement à la distillation, en sorte que le liquide distillé est une véritable combinaison à proportions définies d'eau et de gaz tenu en dissolution.

Cent mesures d'eau à la température de 18° c., et à la pression de 76 centimètres de mercure, peuvent dissoudre 5,6 mesures de gaz *oxygène*, d'après Théodore de Saussure ; dans le vide, elle ne dissout pas un atome de ce gaz. Si, au lieu de mettre directement en contact l'eau et l'oxygène, on opère la combinaison de ces deux corps d'après le procédé découvert par M. Thénard, on verra que l'eau peut s'unir à une quantité d'oxygène égale à celle qui entre dans sa composition. (Voy. *Bioxyde d'hydrogène.*)

Action de l'eau sur les corps solides. Ces corps sont solubles ou insolubles dans l'eau froide ou bouillante ; il en est qui la décomposent en lui enlevant son oxygène à 0°, à la température ordinaire ou à une chaleur rouge. La plupart des substances *fixes*, dissoutes ou suspendues dans ce liquide, se *volatilisent* avec la vapeur qui se produit lorsqu'on chauffe de grandes masses de mélanges d'eau et de ces substances, et que l'évaporation a lieu à l'air libre et dans des vases à large surface. Je citerai

pour exemple la potasse, la soude, le phosphate de soude, les acétates de potasse et de soude, les arséniates de ces deux bases, l'acide *borique*, plusieurs sels de zinc, de mercure, de cuivre, de fer, des chlorures, etc. (Larocque). Est-ce une véritable volatilisation, ou bien le courant gazeux formé par la vapeur d'eau ne produit-il pas une pluie fine de gouttelettes qui sont *transportées* à des distances plus ou moins grandes, suivant leur volume? Quoi qu'il en soit, l'alcool, l'éther, et en général les liquides qui tiennent des matières en dissolution, donnent le même résultat. On a déjà utilisé cette propriété pour dessiner sur des papiers, des feuilles, des dentelles argentines, en soumettant ces papiers à l'action du gaz bioxyde d'azote qui se dégage lorsqu'on fait dissoudre de l'argent dans l'acide azotique (*Journal de pharmacie*, novembre 1848).

Le *soufre* et le *sélénium* sont insolubles dans l'eau. Le *bore* se dissout dans ce liquide d'après Berzelius, à moins qu'il n'ait été préalablement chauffé dans le vide ou dans des gaz qui ne contiennent pas d'oxygène. Chauffé jusqu'au rouge dans un tuyau de porcelaine, le bore décompose l'eau, lui enlève l'oxygène, se transforme en acide borique, et il se dégage du gaz hydrogène. Le *silicium* est insoluble dans l'eau. L'action du *carbone* pur sur ce liquide est inconnue. Le *charbon* ordinaire est insoluble dans l'eau, mais il peut en absorber, et les gaz contenus dans le charbon se dégagent : ce dégagement est d'autant plus marqué que les gaz sont moins solubles dans l'eau. Si l'on fait passer de l'eau en vapeur dans un tube de porcelaine rempli de braise que l'on a préalablement calcinée afin de la débarrasser des gaz qu'elle contient encore, l'eau est décomposée, et il en résulte du gaz hydrogène 56,03, du gaz oxyde de carbone, 29,15, de l'acide carbonique, 14,65, et du carbure d'hydrogène gazeux, 00,17 (Bunsen). Cette expérience peut aussi être faite en plongeant des charbons rouges dans des cloches pleines d'eau et renversées sur la cuve.

Il est aisé de concevoir que ces gaz ne présentent pas toujours la même composition : en effet, le gaz acide carbonique étant décomposé par le charbon en oxyde de carbone, la proportion de ce dernier gaz doit varier ; d'un autre côté, le carbure d'hydrogène gazeux se tranformant en hydrogène et en carbone à la température à laquelle l'eau est décomposée par le charbon, il est évident que le mélange gazeux ne peut contenir que fort peu de ce gaz.

Le gaz *hydrogène* est à peine soluble dans l'eau ; 100 mesures d'eau absorbent à la température de 18° c. 4,6 mesures de ce gaz.

L'eau à 8° dissout 3,04 de son volume de *chlore* ; à 0° elle n'en dissout qu'une fois et demie environ son volume. Quand le chlore liquide est

exposé à la lumière ou à l'action d'une chaleur rouge, l'eau se décompose; son hydrogène s'unit au chlore pour former de l'acide chlorhydrique, et l'oxygène se dégage. Selon M. Barreswil, il se produit en outre de l'acide perchlorique. Si on chauffe de l'*iode* avec du chlore liquide, l'eau est également décomposée, et il se forme de l'acide iodique et de l'acide chlorhydrique.

Le *brome* se dissout dans l'eau; la solution s'acidifie sensiblement lorsqu'elle est exposée à la lumière.

L'*iode* est peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune d'ambre; ce liquide à la température ordinaire n'en dissout qu'environ 0,007 de son poids; il la décompose à froid en donnant naissance aux acides iodhydrique et iodique. Quand on fait bouillir de l'eau *iodée*, l'iode se volatilise, et la liqueur se décolore.

Le *phosphore*, mis en contact avec de l'eau distillée parfaitement *privée d'air*, et exposé au *soleil* pendant une heure, devient rouge (voyez p. 77): il ne se forme pas un atome d'acide phosphoreux. Si l'eau dans laquelle on met le phosphore contient de l'air, il se produit un acide composé de phosphore et d'oxygène. Si, au lieu de faire cette expérience à la lumière *solaire*, on couvre avec un papier noir le flacon contenant le phosphore et l'eau distillée *qui a bouilli*, ce liquide se décompose lentement, et il se forme du phosphure d'hydrogène gazeux, qui reste en dissolution, et un acide composé de phosphore et d'oxygène: le phosphore conserve sa couleur et sa transparence. Lorsqu'on expose à la lumière *diffuse*, à l'abri du contact de l'air, un flacon contenant du phosphore, et rempli d'*eau ordinaire aérée*, et même d'*eau* qui a *bouilli*, on voit que le phosphore devient opaque, d'un blanc terreux, et se transforme en *hydrate de phosphore;* en même temps, l'eau s'acidifie, et il paraît se former un peu de phosphure d'hydrogène gazeux; phénomènes faciles à expliquer par la décomposition de l'air contenu dans l'eau, et par une partie de ce liquide.

Le gaz *azote* est presque insoluble dans l'eau.

L'*arsenic* est insoluble dans l'eau; mais en faisant bouillir le mélange de ces deux corps, l'eau est décomposée, et il se forme de l'acide arsénieux soluble et de l'arséniure d'hydrogène insoluble. Si l'eau était aérée, une partie de l'arsenic se transformerait en acide arsénieux, aux dépens de l'oxygène de l'air, même à la température ordinaire.

L'*eau* à 20° c., agitée pendant quelques minutes avec le *cyanogène*, en dissout quatre fois et demie son volume. Cette dissolution est incolore; abandonnée à elle-même pendant quelques jours, elle jaunit d'abord, devient brune, et finit par être entièrement décomposée. Les résultats de cette décomposition sont, d'après MM. Pelouze et Richardson, un équi-

valent d'urée, trois d'acide cyanhydrique, quatre d'acide carbonique, un d'ammoniaque, un d'oxalate d'ammoniaque, et un d'une matière noire que l'on peut représenter par $H^8 C^8 Az^8 O^4$. (*Journal de chimie médicale*, juillet 1838.)

L'eau exerce sur l'*air* une action remarquable; cent mesures absorbent cinq mesures d'air, dont la composition diffère de celle de l'air atmosphérique : en effet, il est formé de 32 parties de gaz oxygène et de 68 de gaz azote, tandis que dans l'air atmosphérique il n'y a que 20,8 parties de gaz oxygène; ce phénomène dépend de ce que l'eau dissout plus facilement le gaz oxygène que le gaz azote. — *Expérience.* On prend une grande fiole munie d'un bouchon percé pour donner passage à un tube recourbé qui doit se rendre sous une cloche pleine d'eau, et renversée sur la table de la cuve à eau; on remplit la fiole et le tube de ce liquide; on bouche le vase et on le lute, puis on chauffe graduellement jusqu'à l'ébullition; l'air contenu dans l'eau ne tarde pas à se dégager et à se rendre dans la cloche; on en fait l'analyse, après avoir mesuré son volume. Il est évident que l'air obtenu par ce moyen était tenu en dissolution dans l'eau, puisque la fiole et le tube étaient entièrement remplis par ce liquide; les premières portions dégagées sont moins oxygénées que les dernières, phénomène qui dépend de la plus grande solubilité de l'oxygène que de l'azote. On peut encore démontrer l'existence de l'air dans l'eau, en plaçant sur la machine pneumatique un vase qui contient une certaine quantité de ce liquide : à mesure qu'on fera le vide, l'air se trouvera moins comprimé, et se dégagera de l'eau sous forme de bulles.

Il résulte des recherches faites par M. Boussingault sur de l'eau prise à différentes hauteurs, que la quantité d'air contenu dans ce liquide est loin d'être toujours la même : ainsi examiné au niveau de la mer, un litre de ce liquide a fourni 35 parties d'air, tandis qu'au torrent de San-Francisco, près Santa-Fé-de-Bogota, à une élévation de 2,640 mètres au-dessus du niveau de la mer, la proportion d'air que renfermait un litre d'eau n'était plus que de 12.

Caractères distinctifs de l'eau distillée. 1° Ses propriétés physiques; 2° elle n'a aucune action sur les papiers rouge et bleu de tournesol; 3° lorsqu'on l'évapore jusqu'à siccité, elle ne laisse aucun résidu.

L'eau joue vis-à-vis des acides forts le rôle d'une base faible; elle se comporte, au contraire, comme un acide faible par rapport aux bases fortes.

Préparation de l'eau distillée. On place l'eau dans la cucurbite d'un alambic de cuivre, et on la chauffe; elle ne tarde pas à se réduire en vapeurs; on rejette environ les $\frac{4}{100}$ qui distillent d'abord, et qui ren-

ferment le plus souvent du sesquicarbonate d'ammoniaque volatil, provenant de la décomposition des substances animales qui étaient contenues dans l'eau; on recueille celle qui se vaporise après; mais on suspend l'opération lorsqu'il ne reste plus dans la cucurbite qu'environ $^8/_{100}$ du liquide employé; en effet, ce liquide, concentré par l'évaporation, renferme des sels qui peuvent réagir les uns sur les autres, et donner quelquefois naissance à des produits volatils; il peut d'ailleurs contenir des matières animales, qui se décomposeraient si l'on continuait à chauffer, et donneraient des matières volatiles qui altéreraient la pureté de l'eau. M. Guéranger, partant de ce fait, qu'une eau entretenue bouillante pendant près d'une heure dégage encore à cette époque une quantité notable d'acide carbonique, qui rend impure l'eau qui distille, propose de fixer cet acide dans la cucurbite par un lait de chaux; à l'aide de cette précaution et de celles que j'ai déjà indiquées, on est sûr d'obtenir de l'eau distillée parfaitement pure.

L'addition de la chaux a encore un autre avantage, c'est de transformer le chlorure de magnésium que les eaux pourraient contenir en chlorure de calcium indécomposable à la température de l'ébullition, tandis que le chlorure de magnésium serait décomposé à cette température, et donnerait de l'acide chlorhydrique qui passerait à la distillation. On ne doit pas distiller l'eau dans des alambics en verre, parce que si celui-ci est de mauvaise qualité, il est attaqué par l'eau bouillante qui dissout des traces de soude, et alors l'eau distillée est légèrement alcaline.

L'eau est *potable* lorsqu'elle offre les caractères suivants : elle doit être fraîche, vive, limpide, inodore et aérée; elle doit dissoudre le savon sans former de grumeaux et bien cuire les légumes (1); elle ne doit se troubler que très-légèrement par l'azotate d'argent et par le chlorure de baryum (2). Les eaux *potables* qui se rendent à Paris contiennent en général de l'air, du gaz acide carbonique, du sulfate et du carbonate de chaux, des atomes de chlorure de sodium (sel marin), et une petite portion de sels de magnésie déliquescents.

M. Deville a analysé un grand nombre d'eaux potables de fleuves et de sources. Le tableau suivant indique la composition des eaux des

---

(1) Les eaux qui contiennent du plâtre (sulfate de chaux) ne cuisent pas bien les légumes, et décomposent le savon, comme je le démontrerai plus tard.

(2) Réactifs dont je ferai l'histoire : si l'eau est fortement troublée par eux, c'est qu'elle contient une assez grande proportion de chlorures et de sulfates.

principaux fleuves de France. On a agi sur 10 litres d'eau ; l'unité est le milligramme.

	GARONNE.	SEINE.	RHIN.	LOIRE.	RHÔNE.	DOUBS.	OBSERVATIONS.
	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	milligr.	
Acide silicique. .	401	244	488	406	238	159	
Alumine.	»	5	25	71	39	21	
Oxyde de fer Fe^2O^3	31	625	58	55	»	30	
Carbon. de chaux.	645	155	1356	481	789	1910	
Carbonate de magnésie.	34	27	50	61	49	23	
Carbonate de manganèse.	30	»	»	»	»	»	
Sulfate de chaux.	»	269	147	»	466	»	
Sulfate de magnés.	»	»	»	»	63	»	
Chlorure de magnésium.	»	»	»	»	»	5	
Chlor. de sodium.	32	123	20	48	17	23	
Carbon. de soude.	65 [1]	»	»	146 [2]	»	»	[1] C^3O^6, Na^2O^2
Sulfate de soude.	53	»	135	34	74	51	[2] CO^2 Na O.
Sulfate de potasse.	76	50	»	»	»	»	
Azotat. de potasse.	»	»	38	»	40	41	
Azotate de soude.	»	94	»	»	45	39	
Azot. de magnésie.	»	52	»	»	»	»	
Silicate de potasse.	»	»	»	44	»	»	$Si.O^3$, KO.
	1367	2544	2317	1346	1820	2302	

Indépendamment de ces matières solides, ces eaux renfermaient des proportions variables de gaz acide carbonique, d'azote et d'oxygène, et de matières organiques. M. Deville appelle l'attention des chimistes sur l'importance du chiffre de l'acide silicique dans la plupart des eaux potables, et sur le rôle que cet agent, associé à la matière azotée des eaux, joue dans la fertilisation des prairies. Il insiste aussi sur le rôle tout à fait semblable que l'on doit faire jouer aux azotates, dans l'action de l'eau, comme engrais.

Les eaux de *puits* sont surtout riches en sels calcaires. Les unes, comme les eaux de puits de Paris, sont *séléniteuses* et contiennent la plus grande partie de leur chaux à l'état de sulfate; les autres renferment du carbonate de chaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique; les premières ne se troublent pas par l'ébullition, les autres laissent déposer du carbonate de chaux. On rend les eaux séléniteuses propres à la cuisson des légumes et au savonnage, en les traitant par le carbonate de soude, qui transforme le sulfate de chaux en carbonate de chaux insoluble et en sulfate de soude soluble; quant aux eaux carbonatées, il suffit, pour atteindre le même but, de les faire bouillir pour

chasser l'excès d'acide carbonique, et précipiter le carbonate de chaux.

L'eau *distillée* pèse sur l'estomac, parce qu'elle est privée d'air et de sels. L'eau de *pluie* est celle qui approche le plus de l'état de pureté. Chaptal a observé que celle qui accompagne les orages est plus mélangée que celle d'une pluie douce, et que cette dernière devient plus pure pendant la durée de la pluie.

D'après Liebig, l'eau de pluie contient des traces d'acide carbonique, de carbonate d'ammoniaque, de chlorure de sodium; celle qui accompagne les orages renferme, en outre, des atomes d'acide azotique et d'azotates. Liebig n'a jamais décelé la présence de ces corps azotés dans l'eau de pluie ordinaire.

L'eau qui coule dans le sein de la terre forme des incrustations de différents sels, tantôt à l'intérieur des canaux qui la reçoivent, tantôt autour des corps organisés qui y sont plongés.

Les *usages* de l'eau solide, liquide, et à l'état de vapeur, sont tellement nombreux et si généralement connus, que je crois inutile de les énumérer.

DU BIOXYDE D'HYDROGÈNE. Équivalent = [redacted] 212,5

Le bioxyde d'hydrogène (1), découvert en 1818 par M. Thénard, est toujours le produit de l'art.

Il est incolore, inodore ou presque inodore; il coule lorsqu'on le verse dans l'eau ordinaire, comme une sorte de sirop, quoiqu'il y soit très-soluble. Appliqué sur l'épiderme, il le blanchit et y détermine des picotements; la peau elle-même peut être attaquée et détruite. Il blanchit la langue; il épaissit la salive, et produit, sur l'organe du goût, une sensation semblable à celle de l'émétique; il détruit peu à peu la couleur des papiers de tournesol et de curcuma, qu'il blanchit: sa densité est de 1,452, celle de l'eau étant représentée par l'unité; je suppose toutefois que l'oxygénation de l'eau ait été portée à son maximum, c'est-à-dire que l'on ait fait absorber à ce liquide 616 fois son volume d'oxygène.

Lorsqu'on *chauffe* du bioxyde d'hydrogène, il se réduit en eau et en gaz oxygène: mais à mesure que la proportion d'eau désoxygénée aug-

---

(1) On désigne aussi ce bioxyde sous le nom d'*eau oxygénée;* cependant ces deux mots ne sont pas synonymes: le bioxyde d'ydrogène est l'eau saturée d'oxygène, celle qui en contient 616 fois son volume (HO^2); tandis qu'on donne le nom d'*eau-oxygénée* à l'eau qui renferme 6, 20, 30, 200, etc., volumes de gaz.

mente, par rapport à celle de l'eau qui ne l'est pas encore, la décomposition se ralentit; ce qui prouve que les deux oxydes tendent à rester unis. La température nécessaire pour décomposer l'*eau oxygénée* varie suivant que l'eau est plus ou moins oxygénée; il serait dangereux de chauffer à 100° dans un vase à col étroit 0,5 grammes d'eau très-oygénée. Le bioxyde d'hydrogène peut rester liquide pendant trois quarts d'heure lorsqu'on l'expose à un froid de 30°. Il se décompose en grande partie dans l'*obscurité* ou à la *lumière* diffuse, si la température est à 10° ou 12° + 0, tandis que la décomposition est très-faible à zéro. La décomposition est encore assez lente à la lumière directe. La *pile électrique* agit sur le bioxyde d'hydrogène comme sur l'eau, si ce n'est qu'il se dégage beaucoup plus d'oxygène au pôle positif.

Le *soufre*, le *bore*, l'*iode* et le *phosphore*, n'ont pas d'action ou agissent à peine sur le bioxyde d'hydrogène. Le *charbon* de bois finement pulvérisé ramène subitement ce bioxyde à l'état de protoxyde ou d'eau; l'oxygène se dégage à l'état de gaz; il y a élévation de température, et l'action est très-vive. Il en est de même de l'argent, du platine, de l'or, du plomb, du bismuth, du bioxyde de manganèse, des hydrates alcalins; ces différents corps n'éprouvent eux-mêmes aucune altération; plus ils sont divisés, mieux ils agissent. Ces faits ont démontré pour la première fois *qu'il existe des corps qui peuvent produire des réactions chimiques par leur seule présence, sans rien céder ni rien prendre aux substances dont ils déterminent la décomposition* (voy. p. 9).

Lorsqu'on expose au vide séché par l'acide sulfurique un mélange de bioxyde d'hydrogène et d'*eau*, il s'évapore, dans les premiers temps, une quantité plus considérable d'eau que de bioxyde; ce qui prouve que la tension de celui-ci est beaucoup plus faible que celle de l'eau.

Caractères distinctifs du bioxyde d'hydrogène. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le bioxyde de manganèse.

L'*eau oxygénée* est employée pour préparer certains oxydes métalliques, que l'on n'obtiendrait pas sans ce liquide. M. Thénard a vu qu'il était possible de restaurer, au moyen de l'eau faiblement oxygénée, des dessins noircis par le blanc de plomb qui aurait été transformé en sulfure noir : en effet, l'eau oxygénée change rapidement ce sulfure en sulfate de plomb blanc.

Préparation. On obtient le bioxyde d'hydrogène en traitant le bioxyde de baryum par de l'acide chlorhydrique refroidi à + 4° ou 5°; il se forme du chlorure de baryum et de l'oxygène, qui, à l'état naissant, se combine avec l'eau:

$$\underbrace{Ba\,O^2}_{\text{Biox. de baryum.}},\ \underbrace{H\,Cl}_{\text{Acide chlorhyd.}} = \underbrace{Ba\,Cl}_{\text{Chlor. de baryum.}},\ \underbrace{HO^2}_{\text{Biox. d'hydrogène.}}$$

Si l'on verse de l'acide sulfurique dans la dissolution, on précipite le baryum à l'état de sulfate insoluble, et l'acide chlorhydrique se reforme au sein de la liqueur; en effet, l'eau de l'acide sulfurique se décompose en oxygène qui oxyde le baryum et en hydrogène qui s'unit au chlore du chlorure de baryum. On sépare le sulfate de baryte par la filtration, et l'on recommence en faisant dissoudre dans la liqueur filtrée une nouvelle quantité de bioxyde de baryum, jusqu'à saturation complète de l'acide chlorhydrique. On précipite de nouveau la baryte de cette liqueur par l'acide sulfurique. Lorsqu'on a répété un certain nombre de fois ces opérations, on obtient une liqueur assez chargée de *bioxyde d'hydrogène,* mais elle renferme de l'acide chlorhydrique dont il faut la débarrasser. Pour cela on la traite par du sulfate d'argent bien pur; il se produit du sulfate de baryte et du chlorure d'argent, qui sont insolubles, et la liqueur filtrée reste pure : ce n'est plus qu'un mélange d'eau et d'eau oxygénée, dont on pourra séparer l'eau par le moyen du vide et de l'acide sulfurique. (Voy. *Annales de chimie,* 1818.)

On peut aussi avoir recours au procédé suivant, qui est d'un usage plus simple : après avoir saturé une première fois la dissolution d'acide chlorhydrique avec du bioxyde de baryum, on ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique concentré, puis une seconde dose d'oxyde de baryum, qui donne une nouvelle quantité de bioxyde d'hydrogène et de chlorure de baryum; en exposant la dissolution à une température très-basse, une grande partie du chlorure de baryum cristallise; on le sépare en décantant la liqueur dans un autre vase. On ajoute de nouveau de l'acide chlorhydrique, puis du bioxyde de baryum, et ainsi de suite. On parvient de la sorte à obtenir une liqueur très-chargée de bioxyde d'hydrogène, et ne renfermant jamais que la quantité de chlorure de baryum qu'elle peut tenir en dissolution à une très-basse température. Cette quantité n'est pas considérable, si l'on a soin de plonger à la fin la dissolution dans un mélange réfrigérant formé de glace pilée et de chlorure de sodium dans lequel la température s'abaisse jusqu'à -10°. Pour séparer le chlorure de baryum qui reste dans la liqueur, on ajoute, par petites portions, du sulfate d'argent qui précipite à la fois le chlore à l'état de chlorure d'argent et le baryum à l'état de sulfate de baryte. On sépare ces précipités, et l'on évapore la liqueur sous le récipient de la machine pneumatique. (Regnault.)



DES COMPOSÉS DE SOUFRE ET D'OXYGÈNE.

Ces composés sont au nombre de sept, savoir :

L'acide hyposulfureux	$= SO$ ou $S^2\ O^2$
L'acide sulfureux	$= SO^2$
L'acide sulfurique	$= SO^3$

Les quatre acides constituant la série *thionique* (de θεῖον, soufre) contiennent tous une même quantité d'oxygène, tandis que les équivalents de soufre augmentent comme les nombres 3, 4 et 5. Ces acides sont :

L'acide dithionique	$S^2\ O^5$	(acide hyposulfurique de Gay-Lussac et Welter).
L'acide trithionique	$S^3\ O^5$	(acide sulfhyposulfurique de Langlois).
L'acide tétrathionique	$S^4\ O^5$	(acide hyposulfur. bisulfuré de Fordos et Gélis).
L'acide pentathionique	$S^5\ O^5$	(acide découvert encore par MM. Fordos et Gélis).

Les acides de la série *thionique* ont entre eux la plus grande analogie; tous les quatre saturent un équivalent de base et forment des sels neutres solubles; le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base est de 5 : 1. Ils sont peu stables. Leurs dissolutions aqueuses ne troublent pas les sels de baryte; elles ne peuvent être concentrées sans altération. M. Wackenroder dit avoir découvert un huitième acide; j'en parlerai à la page 135.

DE L'ACIDE HYPOSULFUREUX. SO ou $S^2\ O^2$. Équival. = 300.

L'acide hyposulfureux n'a pu être isolé jusqu'à présent; aussitôt qu'on le sépare de ses combinaisons salines, il se décompose en soufre et en acide sulfureux. On ne peut donc l'étudier qu'à l'état de sel. Il prend naissance quand on sature de soufre du sulfite neutre de soude, quand on traite par l'acide sulfureux le sulfhydrate de soude, ou quand ce sulfhydrate s'oxyde en présence de l'air. (Voy. *Hyposulfites.*)

Il est formé de 66,66 de soufre et de 33,34 d'oxygène.

DE L'ACIDE DITHIONIQUE (HYPOSULFURIQUE). $S^2\ O^5$. Équival. = 900.

L'acide *hyposulfurique,* découvert en 1819, par MM. Welter et Gay-Lussac, est liquide, inodore, d'une saveur franchement acide.

Placé dans le vide de la machine pneumatique, à la température de 10° + 0, il se concentre, sans se volatiliser sensiblement ; parvenu à la densité de 1,347, il commence à se décomposer, et se transforme en acide

sulfureux qui se dégage, et en acide sulfurique qui reste. Pour que cette expérience ait un plein succès, il faut également introduire sous le vide et dans une autre capsule de l'acide sulfurique concentré, qui absorbe la vapeur aqueuse à mesure qu'elle se forme. Il se change également en acide sulfureux et en acide sulfurique, lorsqu'on l'expose à l'action de la chaleur du bain-marie.

$$S^2 O^5 = SO^3, SO^2.$$

Le chlore, l'acide azotique concentré, et le sulfate rouge de manganèse, ne l'altèrent point à froid. Il forme des sels solubles avec la baryte, la chaux, la strontiane, les oxydes de plomb et d'argent, et probablement avec toutes les bases. Il dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène sans se décomposer.

Caractères distinctifs (voy. p. 135).

Il est formé de 44,44 de soufre et de 55,56 d'oxygène. Il est sans usages.

Préparation. On fait passer du gaz acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du bioxyde de manganèse, et l'on obtient une dissolution neutre de sulfate et d'hyposulfate de manganèse ; on y verse un excès de sulfure de baryum, qui forme du sulfate insoluble et de l'hyposulfate soluble ; ce sulfure est préférable à la baryte, dont s'étaient servis MM. Gay-Lussac et Welter, parce que celle-ci ne peut séparer complétement l'oxyde de manganèse ; on filtre, et l'on fait passer un courant de gaz acide carbonique pour saturer l'excès de baryte qui se précipite à l'état de carbonate ; on filtre de nouveau, et l'on fait évaporer pour chasser l'excès d'acide carbonique, et pour obtenir l'hyposulfate de baryte cristallisé. Il suffit de décomposer ce sel par l'acide sulfurique pour avoir l'acide hyposulfurique liquide.

DE L'ACIDE HYPOSULFURIQUE MONOSULFURÉ (TRITHIONIQUE).
$S^3 O^5$. Équivalent = 1100.

Il a été découvert en 1841 par M. Langlois, il est le produit de l'art. Il ressemble par toutes ses propriétés au précédent ; toutefois, lorsqu'il se décompose par l'action d'une douce chaleur, il fournit de l'acide sulfureux et ne donne qu'un équivalent de soufre pour un équivalent d'acide sulfurique.

$$S^3 O^5 = SO^2, SO^3, S.$$

Il précipite en noir l'azotate de protoxyde de mercure, tandis que les acides plus sulfurés de la série *thionique* précipitent en jaune par ce réactif.

Il est formé de 54,54 de soufre et de 45,46 d'oxygène.

Préparation. On décompose l'hyposulfate monosulfuré de potasse par l'acide perchlorique, qui précipite la potasse et laisse l'acide dans la liqueur. On obtient cet hyposulfate en faisant bouillir du sulfite neutre de potasse avec du soufre pur, et en soumettant l'hyposulfite produit à l'action du gaz acide sulfureux. (Plessy, *Ann. de chim. et de phys.*, juin 1844.) M. Langlois avait proposé, pour préparer ce sel, de faire réagir à une température un peu inférieure à celle de l'ébullition une solution concentrée de bisulfite de potasse sur du soufre pur, jusqu'à ce que la couleur jaune du liquide eût disparu ; on filtrait, on évaporait, et par le refroidissement, on obtenait des cristaux d'hyposulfate monosulfuré de potasse, mélangés de soufre.

DE L'ACIDE HYPOSULFURIQUE BISULFURÉ (TÉTRATHIONIQUE). S^4O^5. Équivalent = 1300.

Il a été découvert en 1842 par MM. Fordos et Gélis ; il est le produit de l'art.

Il est liquide, incolore et inodore, d'une saveur acide très-prononcée. On peut l'amener à un degré assez avancé de concentration sans le décomposer ; néanmoins il n'a que peu de stabilité, et même, à la température ordinaire, ses éléments subissent peu à peu une dissociation de laquelle résultent de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique, et deux équivalents de soufre :

$$S^4O^5 = SO^2, SO^3, S^2.$$

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus ne l'altèrent pas ; l'acide azotique, au contraire, le détruit avec rapidité et en précipite du soufre. Il ne trouble pas les dissolutions de fer, de zinc, de cuivre et de plomb.

Il est formé de 61,54 de soufre et de 38,46 d'oxygène.

Préparation. On met de l'hyposulfite de baryte en suspension dans l'eau, et on y ajoute peu à peu de l'iode, jusqu'à ce que le mélange commence à se colorer. L'iode et l'hyposulfite disparaissent rapidement l'un et l'autre, et se transforment en iodure de baryum et en *hyposulfate bisulfuré de baryte ;* cependant ce dernier sel, ne trouvant plus assez d'eau pour rester dissous, se dépose peu à peu, et la liqueur tout entière finit par se prendre en masse. Celle-ci est traitée par l'alcool, jusqu'à ce qu'elle ait été complétement dépouillée de l'excès d'iode libre et de l'iodure de baryum qu'elle renfermait. Le nouveau sel se présente sous forme d'une poudre blanche cristalline, qu'il ne s'agit plus que de dissoudre dans

une petite quantité d'eau qu'on abandonne à une évaporation spontanée ; il s'en dépose de beaux cristaux d'hyposulfate *bisulfuré* de baryte. On les obtient plus facilement encore en ajoutant de l'alcool absolu à la dissolution aqueuse concentrée; du soir au lendemain, les cristaux se forment et se déposent. Pour en isoler l'acide, on les décompose par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter toute la baryte, en prenant la précaution d'opérer sur des liqueurs étendues de beaucoup d'eau, afin d'éviter une élévation de température qui pourrait altérer l'acide.

DE L'ACIDE PENTATHIONIQUE. $S^5 O^5$. Équivalent = 500.

Cet acide se distingue de l'acide hyposulfureux, avec lequel il est isomère, parce qu'il forme des sels beaucoup moins solubles dans l'eau que les hyposulfites, et en outre, parce que les pentathionates sont sans action sur l'iode. Il a été obtenu par MM. Fordos et Gélis, en faisant réagir l'eau sur les chlorures de soufre.

Il est formé de 66,67 de soufre et de 33,33 d'oxygène.

M. Wackenroder a décrit, sous le nom d'acide *pentathionique,* un acide qu'il obtient en sursaturant l'acide sulfureux par l'acide sulfhydrique et en mettant en digestion le liquide laiteux et filtré avec du cuivre métallique légèrement oxydé, ce qui permet d'obtenir un liquide limpide. On enlève l'excès de cuivre par l'acide sulfhydrique, et l'on chasse l'excès de ce dernier à l'aide d'une douce chaleur. Cet acide *pentathionique* est incolore, inodore et d'une saveur à la fois très-acide et amère. Il ne s'altère pas à la longue. On peut le concentrer à une douce chaleur jusqu'à ce qu'il ait une densité de 1,37; mais il se décompose à une plus forte chaleur avec dégagement d'acide sulfhydrique, puis d'acide sulfureux. Il reste un composé d'acide sulfurique et de soufre. Il forme des sels solubles avec le baryte et le protoxyde de plomb. Le chlore et les acides sulfurique et azotique concentrés le décomposent. (*Journal de pharmacie,* juin 1847.)

Caractères distinctifs des acides de la série thionique. Lorsqu'on les soumet à l'action d'une douce chaleur, ils donnent, savoir : l'acide *dithionique,* de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique; l'acide *trithionique,* ces mêmes acides et un équivalent de soufre; l'acide *tétrathionique,* ces mêmes acides et deux équivalents de soufre.

DT L'ACIDE SULFUREUX. SO^2. Équivalent = 400.

Lorsque l'on combine directement l'oxygène et le soufre, on obtient un volume d'acide sulfureux qui représente sensiblement le volume d'oxygène employé.

Cet acide existe rarement dans la nature; on ne le trouve guère qu'aux environs des volcans, là où le soufre brûle. Obtenu par l'art, il est gazeux ou liquide.

Gaz acide sulfureux. — Il est incolore, élastique, transparent, non permanent, doué d'une saveur forte, désagréable, d'une odeur suffocante qui le *caractérise;* en effet, elle est la même que celle du soufre enflammé; son poids spécifique est de 2,247; il fait passer d'abord au rouge, puis au jaune-paille, la couleur du tournesol; toutefois, d'après Berzelius, il ne rougirait le tournesol qu'autant qu'il contiendrait un peu d'acide sulfurique.

Il est indécomposable par le *calorique*. Lorsque, après avoir été desséché, il est refroidi à — 15° c., il se liquéfie (voy. pag. 140), et fournit l'acide sulfureux liquide anhydre; à 100° c. au-dessous de zéro, il se solidifie (Faraday). Si le gaz acide sulfureux n'était pas bien desséché, et qu'on le soumît à l'action d'un mélange frigorifique, il se condenserait en cristaux blancs, $SO^2, 9\,HO$, qui sont des prismes rhomboïdaux (Delarive). M. Pierre obtient facilement ces cristaux en entourant de glace pilée un vase contenant une dissolution concentrée d'acide sulfureux, dans laquelle on fait passer un courant de gaz sulfureux. M. Doepping est parvenu, de son côté, à avoir des cristaux cubiques monohydratés SO^2, HO. (Voy. *Journal de pharmacie,* novembre 1848.)

Le *fluide électrique* agit sur lui comme sur l'acide sulfurique.

Il *n'éprouve* aucune altération de la part du gaz *oxygène sec,* et si l'on parvient à le combiner avec lui et à en faire de l'acide sulfurique, c'est à l'aide de l'éponge de platine à une chaleur rouge ou par d'autres moyens plus compliqués dont je parlerai à la page 144.

Aucune des substances *simples* non métalliques n'agit sur lui à froid; cependant il en est un certain nombre qui le décomposent complétement à une température rouge. Le *soufre,* le *sélénium*, le *brome,* l'*iode* et l'*azote,* n'agissent point sur lui s'il est sec. Quand il est humide, le chlore, le brome et l'iode, décomposent l'eau, et il se forme de l'acide sulfurique et des acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Le *chlore* et l'acide sulfureux gazeux, exposés à la lumière solaire, se combinent et donnent de l'acide chlorosulfurique (Regnault) $= SO^2\,Cl$; il suffit de traiter cet acide par l'eau pour le transformer en acide sulfurique SO^3, et en acide chlorhydrique H Cl. Le *bore* n'a pas été mis en contact avec le gaz acide sulfureux; il est probable qu'il peut aussi s'emparer de son oxygène. A une température rouge, le *charbon* le décompose, se combine avec son oxygène, et met le soufre à nu. On ne connaît pas l'action qu'exerce sur lui le *phosphore*.

Le gaz *hydrogène* lui enlève son oxygène, forme de l'eau, et le soufre est mis à nu; lorsque ce gaz est en excès, et que la température n'est pas très-élevée, on obtient du gaz acide sulfhydrique (hydrogène et soufre).

Il n'est pas altéré par l'*air* parfaitement sec, et il n'y répand pas de vapeurs.

L'*eau* à la température de 20°, et à la pression de 76 centimètres, peut dissoudre 50 fois son volume de gaz acide sulfureux; un fragment de glace introduit dans une cloche remplie de ce gaz, disposée sur la cuve à mercure, ne tarde pas à se liquéfier.

Dissolution du gaz acide sulfureux dans l'eau. Lorsqu'il est concentré, il a la même saveur et la même odeur que le gaz; il s'affaiblit par l'action de la chaleur, qui en dégage presque tout l'acide. L'*iode* le transforme en acide sulfurique, et passe à l'état d'acide iodhydrique; d'où l'on voit que l'eau de l'acide sulfureux est décomposée par le concours de deux forces, savoir, l'affinité de l'iode pour l'hydrogène, et celle de l'acide sulfureux pour l'oxygène. Il en est de même du *chlore;* en effet, en vertu des mêmes forces, il se forme de l'acide sulfurique d'une part, et de l'acide chlorhydrique de l'autre. Mis en contact avec le gaz *oxygène,* il l'absorbe et passe à l'état d'acide sulfurique; il agit de même sur l'*air atmosphérique.*

Stahl considéra le premier ce gaz comme un corps particulier.

Caractères distinctifs. 1° Il est gazeux et incolore; 2° il a une odeur *sui generis,* celle du soufre qui brûle; 3° il est assez soluble dans l'eau; 4° il forme avec l'acide sulfhydrique non desséché de l'eau, et le soufre appartenant aux deux acides se précipite.

Il est formé de 50 de soufre et de 50 d'oxygène.

Usages de l'acide sulfureux. On emploie le gaz acide sulfureux pour désinfecter les vêtements et l'air des espaces circonscrits non habités; quelques expériences tendent à prouver qu'il doit être préféré au chlore et au vinaigre pour désinfecter les lettres qui viennent des endroits pestiférés; il sert à blanchir la soie, la laine et la colle de poisson, substances qui seraient jaunies par le chlore. Il décolore la plupart des matières colorantes, sans les détruire; il enlève les taches de fruit sur le linge. Le docteur J. Davy a proposé l'usage d'une faible dissolution aqueuse d'acide sulfureux pour conserver les préparations anatomiques (*Journ. de chim. méd.*, novembre 1829).

Action sur l'économie animale. Ce gaz doit être regardé comme un excitant énergique; il irrite les surfaces avec lesquelles il est mis en contact, et détermine l'éternument, le larmoiement, la toux, la suffo-

cation, etc., suivant qu'il est appliqué sur la membrane pituitaire, sur la conjonctive, ou qu'il pénètre dans les bronches. Son impression sur la peau est moins vive que sur les autres tissus. S'il est pur, il peut déterminer l'empoisonnement et la mort. Le gaz acide sulfureux mêlé à l'air constitue les fumigations sulfureuses, dont l'emploi devient si général dans les maladies cutanées chroniques: les gales les plus invétérées cèdent à ce traitement, qui n'exige du reste aucune sorte de régime; certaines affections pédiculaires, des dartres, même héréditaires, des pustules syphilitiques, le prurigo, la teigne, invétérés et regardés comme incurables, ont souvent été guéris par ces fumigations; des douleurs sciatiques, arthritiques et rhumatismales chroniques, des paralysies locales, des engorgements scrofuleux, ont été combattus avec le plus grand succès par ce médicament. On peut l'employer dans les amauroses commençantes, dans les défaillances, les syncopes et les asphyxies. A l'extérieur, on se sert de l'acide sulfureux dissous dans l'eau, en lotions, dans les maladies de la peau et les ulcères atoniques.

Préparation. On peut obtenir le gaz sulfureux en combinant le soufre directement avec l'oxygène; mais comme ce moyen présente quelques difficultés pour obtenir le gaz dans un état de pureté parfaite, il est plus simple de désoxygéner l'acide sulfurique au moyen d'un corps avide d'oxygène: ainsi on introduit dans un ballon, auquel on adapte un tube recourbé, de l'acide sulfurique concentré et du cuivre; on met quelques charbons sous le ballon pour déterminer la réaction de l'acide sur le métal; dès que celle-ci est établie, on enlève tous les charbons pour éviter un dégagement de gaz trop rapide; on recueille le gaz dans des cloches remplies de mercure, parce qu'il est assez soluble dans l'eau; il reste dans la fiole un sel bleu composé d'acide sulfurique et de bioxyde de cuivre; d'où il suit qu'une portion de l'acide a été décomposée et transformée en oxygène et en gaz acide sulfureux.

$$\underbrace{2\,SO^3,\ 2\,HO}_{\text{A. sulfuriq.}},\ Cu = \underbrace{Cu\,O,\ SO^3,\ 2\,HO}_{\text{Sulfate de cuivre.}},\ SO^2.$$

Il se produit aussi du sulfure de cuivre. (Voy. *Cuivre, Action de l'acide sulfurique.*)

On peut obtenir la dissolution du gaz dans l'eau avec le même appareil que celui dont on se sert pour préparer le chlore (voy. pl. 3, fig. 1re). Si l'on employait de la paille ou du charbon, au lieu de cuivre, le gaz obtenu contiendrait de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, et des traces de carburé d'hydrogène, par suite de la décomposition de l'acide sulfurique en oxygène et en acide sulfureux. Si l'on chauffait très-for-

tement le mélange d'acide sulfurique et de charbon, une partie de l'acide serait *entièrement* décomposée par le charbon, et il se sublimerait du soufre.

Acide sulfureux liquide anhydre (privé d'eau). — Acide entrevu et annoncé par M. Faraday, mais décrit pour la première fois par M. Bussy en 1824. Il est incolore, transparent, d'une odeur très-forte; son poids spécifique est de 1,45. Il entre en ébullition à 10° — 0; cependant il est facile de le conserver à la température ordinaire, même pendant un temps assez long, parce que la portion qui se volatilise détermine un froid assez considérable pour abaisser la température du reste au-dessous du point d'ébullition. Il se congèle à — 100°, froid produit par le mélange d'éther et d'acide carbonique solide. Mis sur la main, il y produit un froid des plus vifs et se volatilise complétement. Si on le verse peu à peu dans l'eau, à la température ordinaire, il se volatilise en partie, donne lieu à une espèce d'effervescence, et la surface de l'eau se couvre d'une croûte assez épaisse de glace; il est évident que dans cette expérience la portion d'acide volatilisé a enlevé assez de calorique à l'eau pour la faire passer à l'état solide. Lorsqu'on met une petite quantité de mercure dans un verre de montre, avec de l'acide sulfureux anhydre, que l'on fait évaporer sous le récipient de la machine pneumatique où l'on fait le vide, on voit le mercure se solidifier au bout de quatre ou cinq minutes, phénomène qui tient encore à la rapidité avec laquelle l'acide sulfureux anhydre se volatilise dans le vide, et à ce qu'il absorbe une grande quantité de calorique au mercure. L'alcool à 33 degrés peut être congelé en le plaçant dans une petite boule entourée de coton, que l'on plonge dans l'acide sulfureux anhydre, et que l'on met ensuite sous le récipient de la machine pneumatique, où l'on fait le vide. L'alcool absolu et l'éther n'ont pas encore pu être congelés.

S'il est projeté dans une capsule de platine *chauffée au rouge*, il prend la forme sphéroïdale, et ne se volatilise pas sensiblement; il suffit d'ajouter de l'eau pour congeler instantanément celle-ci. Cette expérience curieuse, à l'aide de laquelle on produit de la glace dans un vase incandescent, s'explique facilement par la rapidité avec laquelle l'acide sulfureux refroidi par l'eau se vaporise, en enlevant le calorique à cette eau. On peut aussi *congeler le mercure* dans des conditions analogues.

Usages. Jusqu'à présent on n'a employé l'acide sulfureux anhydre que pour liquéfier plusieurs fluides élastiques, tels que le chlore, le cyanogène, le gaz ammoniac; il suffit pour cela de faire passer l'un ou l'autre de ces gaz bien secs dans un tube portant à sa branche horizontale une boule de verre mince, et dont la branche verticale plonge dans

une éprouvette contenant du mercure; la boule est entourée de coton sur lequel on verse quelques gouttes d'acide sulfureux. Le froid produit par la volatilisation de cet acide est tellement intense, que le gaz contenu dans la boule ne tarde pas à se liquéfier; le cyanogène a pu même être solidifié.

Préparation de l'acide sulfureux anhydre. On met dans un matras ou dans une cornue le cuivre et l'acide sulfurique nécessaires pour dégager du gaz acide sulfureux; on fait passer ce gaz dans une éprouvette entourée de glace fondante, pour condenser la majeure partie de l'eau qu'il pourrait entraîner; ensuite il passe dans un long tube rempli de fragments de chlorure de calcium fondu; enfin il se rend dans un matras entouré d'un mélange réfrigérant, composé de deux parties de glace et d'une partie de sel marin : là, le gaz sulfureux se liquéfie à la simple pression de l'atmosphère.

DE L'ACIDE SULFURIQUE. SO^3. Équivalent = 500.

L'acide sulfurique existe sous deux états : 1° combiné avec l'eau, et alors il est liquide; 2° anhydre ou privé d'eau.

Acide sulfurique liquide hydraté. Il peut être monohydraté = SO^3, HO; bihydraté = SO^3, 2 HO; trihydraté = SO^3, 3 HO. Il a été trouvé dans plusieurs grottes, dans les environs de certains volcans, et dans quelques eaux minérales; mais le plus ordinairement il existe à l'état de sulfate uni à la chaux, à la potasse, à la soude, etc.

S'il est pur et *monohydraté* (1), il est incolore, inodore, d'une consistance oléagineuse et d'une saveur acide très-forte; son poids spécifique est plus grand que celui de l'eau : le plus concentré pèse 1,842 à 15° + 0°, et marque 66 degrés à l'aréomètre de Baumé. Il noircit et désorganise la majeure partie des substances végétales et animales.

Soumis à l'action du *calorique* dans des vaisseaux fermés, il bout à 310° c., et peut être distillé (voy. p. 148, pour la manière de le distiller). Si on le fait passer à travers un tube de porcelaine incandescent, il se décompose, et se transforme en deux volumes de gaz acide sulfureux et en un volume d'oxygène. Si, au lieu de le chauffer, on le refroidit, il se

(1) L'acide *bihydraté* s'obtient en mêlant un équivalent d'eau à un équivalent d'acide monohydraté; sa densité à 15° est de 1,78; à + 4° il donne de beaux cristaux volumineux et transparents; à 200° il perd un équivalent d'eau, et passe à l'état d'acide monohydraté.

L'acide *trihydraté* contient un équivalent d'acide monohydraté et deux équivalents d'eau.

congèle et cristallise à — 34°, propriété qu'il doit à l'eau qui entre dans sa composition : ce phénomène a même lieu à 4° au-dessus de zéro lorsque l'acide est étendu d'un équivalent d'eau. L'acide, qui, au lieu de marquer 66 degrés à l'aréomètre, en marque seulement 62, cristallise à zéro, et reste solide pendant deux ou trois mois à quelques degrés au-dessus de zéro. La *lumière* ne lui fait éprouver aucune altération. Il est décomposé par la pile *électrique;* le soufre se rend au pôle négatif, et l'oxygène se combine avec un peu d'acide sulfurique et avec le fil de platine qui représente le pôle positif. Le gaz *oxygène* est sans action sur l'acide sulfurique.

Le *soufre* n'agit pas sur lui à froid; à 200° c., il lui enlève assez d'oxygène pour le faire passer et pour passer lui-même à l'état de gaz acide sulfureux.

$$\underset{\text{Soufre.}}{\underline{S}},\ \underset{\text{Acide sulfurique.}}{\underline{2\,SO^3\,HO}} = \underset{\text{Acide sulfureux.}}{\underline{3\,SO^2}},\ \underset{\text{Eau.}}{\underline{2\,HO}}$$

Le *sélénium* est dissous par l'acide sulfurique; la dissolution est d'un très-beau vert, et laisse précipiter du sélénium rouge par l'addition de quelques gouttes d'eau. Le *bore* décompose probablement l'acide sulfurique.

Si l'on fait chauffer, dans une petite fiole, du *charbon* pulvérisé et de l'acide sulfurique concentré, celui-ci perd une partie de son oxygène, se transforme en gaz acide sulfureux, facile à reconnaître à son odeur piquante, qui est la même que celle du soufre enflammé, et le charbon passe à l'état de gaz acide carbonique ou d'oxyde de carbone, selon la température.

Le *chlore,* le *brome,* l'*iode* et l'*azote,* ne décomposent point cet acide.

Le gaz *hydrogène* ne le décompose qu'à une température élevée, par exemple dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, et il se forme alors de l'eau et du gaz acide sulfureux; quelquefois aussi il y a du soufre mis à nu. Lorsque le gaz hydrogène est en excès, et que la température n'est pas très-élevée, il se produit du gaz acide sulfhydrique, au lieu d'acide sulfureux.

Le *phosphore,* à la température de 100° à 150°, enlève également à l'acide sulfurique une partie de son oxygène, le fait passer à l'état de gaz acide sulfureux, et se transforme en acide phosphoreux ou phosphorique.

L'acide sulfurique, concentré et pur, exposé à l'*air,* en attire l'humidité et s'affaiblit; il peut absorber jusqu'à 15 fois son poids d'eau, il change en outre de couleur, brunit et finit par noircir. Ce phénomène

dépend de ce qu'il absorbe et charbonne les particules des matières organiques suspendues dans l'atmosphère.

Si l'on mêle parties égales d'*eau* et d'acide sulfurique concentré, la température s'élève à 84°; 4 parties du même acide et une partie d'eau font monter le même thermomètre à 105°; dans l'un et dans l'autre cas, le volume du mélange diminue très-sensiblement, comme on peut s'en convaincre par l'expérience que je vais décrire; la contraction *maximum* est de 3 pour 100 du volume primitif; on l'obtient avec un équivalent d'acide monohydraté et deux équivalents d'eau.— *Expérience.* On introduit dans un tube de verre, long de 80 centimètres et bouché par l'une de ses extrémités, assez d'acide sulfurique concentré pour le remplir jusqu'à la moitié; le tube étant tenu perpendiculairement, on y verse de l'eau jusqu'à ce qu'il soit plein; on le bouche, et on le renverse de manière que le bouchon se trouve en bas; l'eau, plus légère que l'acide, ne tarde pas à s'élever; les deux liquides se mêlent et s'échauffent au point que le tube ne peut plus être tenu entre les mains: au bout de quelques minutes, on remarque, à la partie supérieure du tube, un espace vide qui prouve la diminution du volume des deux liquides, puisqu'il ne s'en est pas écoulé une seule goutte pendant l'expérience.

Le thermomètre monte encore de plusieurs degrés lorsqu'on mêle 4 parties d'acide concentré et une partie de glace pilée; il descend, au contraire, à 20° — 0, en mêlant 4 parties de glace et une partie d'acide: ce dernier phénomène dépend de ce que la glace absorbe beaucoup de calorique aux corps qui l'environnent, pour passer de l'état solide à l'état liquide. On explique par la grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau la coloration en noir du bois, de la paille, etc., traités par cet acide; en effet, une partie de l'hydrogène et de l'oxygène du bois, etc., se combinent pour former de l'eau, et laissent un charbon contenant encore, à la vérité, de l'hydrogène et de l'oxygène.

L'acide sulfurique, lors même qu'il est très-étendu, fait naître dans l'eau de baryte un précipité blanc composé d'acide sulfurique et de baryte, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique.

Caractères distinctifs de l'acide sulfurique. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le charbon, sur l'eau et sur l'eau de baryte (voyez page 141).

Il est formé de 40,06 de soufre et de 59,94 d'oxygène.

Usages. L'acide sulfurique sert à préparer la plupart des acides, l'alun, la soude, l'éther, le sublimé corrosif, etc.; il est employé pour dissoudre l'indigo; les tanneurs s'en servent pour gonfler les peaux; enfin

il est d'un usage commun comme réactif. Ses propriétés médicales ont été exposées en parlant des acides en général ; mais je dois ajouter qu'il est le plus astringent de tous, qu'il fait partie de l'eau de Rabel (voyez *Alcool*), qu'il entre pour un dixième dans une pommade résolutive dont on se sert avec succès dans les cas d'ecchymoses et dans les gales chroniques ; enfin qu'il suffit de l'étendre de beaucoup d'eau pour avoir la *limonade minérale*, qui est une boisson fort agréable, et dont on peut tirer parti dans beaucoup de phlegmasies. C'est à tort qu'on l'a tant préconisé contre la colique des peintres.

Empoisonnement. L'acide sulfurique, même étendu d'une certaine quantité d'eau, est un poison énergique, dont l'action locale est des plus intenses, indépendamment de celle qu'il exerce par suite de son absorption (voy. ma *Médecine légale*, tome III, 4e édition). Pour déceler sa présence au milieu des matières vomies, ou de celles que l'on trouve après la mort dans le canal digestif, on fait bouillir pendant quelques instants ces matières, après les avoir étendues d'eau, afin de coaguler l'albumine qu'elles pourraient contenir ; on filtre pour séparer le coagulum noirâtre qui s'est formé ; la liqueur limpide et jaunâtre doit rougir fortement le tournesol et précipiter abondamment un sel soluble de baryte. On la fait évaporer jusqu'à ce qu'elle soit presque réduite à siccité ; le produit de cette évaporation, *refroidi*, est agité avec de l'éther sulfurique dans un tube de verre pendant une ou deux minutes ; l'éther dissout une certaine quantité d'acide sulfurique et n'attaque pas les sulfates que la liqueur évaporée pouvait contenir ; on sépare la couche éthérée à l'aide d'un entonnoir et du doigt, et l'on fait évaporer l'éther à froid dans une petite capsule de porcelaine ; il restera au fond de cette capsule une certaine quantité d'acide sulfurique que l'on dissoudra dans l'eau distillée et dont on constatera les caractères. On agirait de même, sauf la coagulation par le feu, s'il fallait démontrer la présence de ces acides dans le vinaigre. Le traitement par l'éther repose sur ce principe, que les *sulfates neutres et acides ne sont pas solubles* dans cet agent, tandis que l'éther dissout l'acide sulfurique *libre*, du moins en partie : or il importe de démontrer que les liqueurs suspectes *contiennent de l'acide sulfurique libre* ; que pourrait-on conclure, en effet, de la précipitation, par un sel soluble de baryte, de la liqueur suspecte ? Rien, car un sulfate soluble quelconque et non vénéneux se comporterait avec la baryte comme le fait l'acide sulfurique.

S'il s'agissait de découvrir cet acide dans des taches faites sur des draps noirs, bleus, etc., sur du feutre, du cuir, etc., il faudrait faire macérer les parties tachées dans l'eau distillée froide, et constater la

présence de l'acide dans la liqueur; mais ici il serait nécessaire de traiter comparativement par l'eau *un même poids* du drap, du feutre ou du cuir *non taché;* en effet, ces matières contiennent toutes ou de l'acide sulfurique libre ou un sulfate, lesquels fournissent, avec l'eau distillée, un liquide qui se comporte avec les sels de baryte comme le ferait l'acide sulfurique contenu dans la tache; mais la proportion de sulfate de baryte obtenue avec la partie tachée étant beaucoup plus considérable que celle que donnerait la partie *non tachée,* il serait aisé de résoudre le problème.

Le meilleur antidote de l'acide sulfurique est sans contredit la magnésie; mais en attendant qu'on puisse s'en procurer, il faut faire vomir en administrant de l'eau *albumineuse tiède,* qui est nauséeuse et qui forme, avec l'acide sulfurique, un composé blanc insoluble, beaucoup moins actif que l'acide.

Préparation. J'ai dit que le soufre ne pouvait absorber directement plus de deux équivalents d'oxygène, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour le transformer en acide sulfureux : aussi ce n'est que par un moyen tout à fait détourné que l'on parvient à produire l'acide sulfurique.

Pour cela on se sert du gaz bioxyde d'azote, qui, au contact de l'air ou de l'oxygène pur, absorbe deux équivalents d'oxygène, qu'il peut céder facilement au gaz sulfureux humide, en le transformant ainsi en acide sulfurique, en même temps qu'il revient lui-même à son premier état de bioxyde d'azote.

On peut facilement se rendre compte, par l'expérience, de cette théorie, en faisant arriver en même temps, à l'aide de deux tubes recourbés, du gaz sulfureux d'une part, et du bioxyde d'azote de l'autre, dans un grand ballon *B* préalablement humecté et ouvert de manière à donner à l'air un libre accès (voy. pl. 6, fig. 2). Aussitôt que le bioxyde d'azote est en contact avec l'oxygène de l'air, il en absorbe deux équivalents, et passe à l'état d'acide hypoazotique, qui apparaît sous forme de vapeurs rouges. Cet acide hypoazotique cède à son tour ces deux équivalents d'oxygène à l'acide sulfureux en donnant naissance à une multitude de petits cristaux blancs, composés de bioxyde d'azote et d'acide sulfurique; ces cristaux, en contact avec l'humidité, se dissolvent et se transforment en bioxyde d'azote, lequel reprend l'état gazeux, et en acide sulfurique, qui se dissout dans l'eau; de manière que si l'on pouvait successivement offrir de nouvelles quantités d'oxygène à ce bioxyde d'azote, on pourrait s'en servir indéfiniment pour convertir l'acide sulfureux en acide sulfurique.

$$\frac{SO^2}{\text{A. sulfureux.}},\ \frac{Az\ O^2}{\text{Biox. d'az.}},\ \frac{2\ O}{\text{Oxygène.}},\ \frac{HO}{\text{Eau.}} = \frac{SO^2}{\text{A. sulfureux.}},\ \frac{Az\ O^4}{\text{A. hypoazot.}},\ \frac{HO}{\text{Eau.}}$$

Ce composé d'acide sulfureux, d'acide hypoazotique et d'eau, devient, sous l'influence de l'eau,

$$\frac{Az\ O^2}{\text{Bioxyde d'azote.}},\ \frac{SO^3}{\text{Acide sulfurique.}},\ \frac{HO}{\text{Eau.}}$$

c'est-à-dire de l'acide sulfurique hydraté et du gaz bioxyde d'azote; ce gaz, en contact avec une nouvelle quantité d'oxygène, se transforme de nouveau en acide hypoazotique $= Az\ O^4$, et peut servir comme précédemment à faire passer l'acide sulfureux à l'état d'acide sulfurique.

L'*appareil* dont on se sert dans l'industrie a subi de grandes améliorations depuis les premiers temps de sa découverte; tel qu'il existe aujourd'hui, il se compose d'un fourneau quadrangulaire en briques, dont la sole en fonte est chauffée au commencement du travail, afin d'élever la température du soufre qu'on y place jusqu'à ce qu'il puisse s'enflammer par un corps en ignition; dès cet instant, la chaleur qu'il dégage par sa propre combustion suffit pour le maintenir en incandescence; une porte, dont on peut diminuer ou augmenter à volonté l'ouverture, permet à une quantité déterminée d'air de venir convertir le soufre en gaz sulfureux à l'aide de son oxygène. Cet acide, à son tour, se dégage par une cheminée dont le diamètre est en rapport avec la quantité de gaz qui se produit, et va se rendre dans une petite chambre de plomb, haute de 5 mètres et large de 6 dans les deux sens, où il est mouillé par un jet de vapeur d'eau, qui est amené sous la pression de 0,15 à 0,20 centimètres de mercure, par un petit tube de plomb dont l'extrémité présente plusieurs trous extrêmement petits. De cette première chambre, les gaz passent dans une seconde de même capacité, dans laquelle on met à profit la propriété que possède l'acide sulfureux de transformer l'acide azotique en acide hypoazotique en absorbant un équivalent de son oxygène.

$$\frac{SO^2}{\text{Acide sulfureux.}},\ \frac{Az\ O^5,\ HO}{\text{Acide azotique.}} = \frac{SO^3\ HO}{\text{Acide sulfurique.}},\ \frac{Az\ O^4}{\text{Acide hypoazotique.}}$$

Cet acide azotique est envoyé du dehors et par intermittence dans une série de capsules en grès disposées de manière à pouvoir dégorger de l'une dans l'autre l'excès d'acide dont elles sont remplies, et à former

ainsi une espèce de cascade qui met sans cesse le gaz en contact avec le liquide (1).

Le sol de ces deux chambres est plus élevé que celui d'une troisième grande chambre, qui porte en hauteur 6 mètres 50 centimètres environ, et 25 mètres de longueur, dans laquelle le gaz sulfureux, mêlé d'un excès d'air, arrive avec l'acide hypoazotique provenant de la décomposition dont je viens de parler. La réaction que j'ai indiquée s'opère complétement dans cette chambre, où la condensation de l'acide sulfurique est encore favorisée par plusieurs jets de vapeur d'eau, qui, en même temps qu'ils apportent de l'humidité, produisent en outre, par l'effet de leur projection, un mouvement continu, qui sans cesse établit un contact intime entre tous les gaz. Enfin ce qui a échappé à la condensation dans cette chambre passe dans deux autres petites chambres disposées comme les deux premières, mais dans lesquelles on n'introduit que de la vapeur d'eau. Tous les gaz qui ne se sont pas condensés s'échappent alors dans l'atmosphère par une cheminée formée par un gros tube de plomb, tra-

(1) On rend aujourd'hui l'opération plus économique en ajoutant au soufre, avant sa combustion, 6 à 7 % de son poids d'azotate de soude, et en mouillant légèrement le mélange avec de l'acide sulfurique, marquant 50 ou 55 degrés; à peine la température est-elle un peu élevée, que l'azotate est décomposé en acide azotique et en gaz bioxyde d'azote. L'ancien procédé, qui consistait à mélanger le soufre avec de l'azotate de potasse, a été abandonné, parce que l'acide azotique de ce sel était en partie ramené à l'état d'azote, ce qui exigeait l'emploi d'une quantité d'azotate de potasse assez considérable. Gay-Lussac, voyant que l'on perdait généralement dans la préparation de l'acide sulfurique une forte proportion de vapeurs nitreuses, et s'appuyant sur la solubilité de l'acide hypoazotique dans l'acide sulfurique monohydraté, a eu l'idée de faire passer les gaz qui sortent de la cinquième chambre dans l'acide sulfurique divisé par un corps poreux, comme du coke concassé; l'acide, qui n'attaque pas ce corps à froid, tombe d'une manière intermittente. Lorsque l'acide sulfurique est saturé de vapeurs nitreuses, il est lancé dans les chambres de plomb par la pression de la vapeur d'eau, et réagit sur l'oxygène et l'eau pour former de l'acide sulfurique; à l'aide de ce perfectionnement, on économise presque les trois quarts de l'acide azotique employé.

M. Kuhlmann procède autrement pour tirer parti des vapeurs nitreuses qui seraient perdues; il les fait passer par des cascades garnies de coke, à travers lesquelles il laisse couler un filet continu d'eau ammoniacale, et à son défaut d'un lait de chaux; il donne ainsi naissance à plusieurs sels ammoniacaux ou calcaires, qui servent à faire des *engrais solides* par une addition suffisante de tourbes carbonisées ou d'autres corps absorbants. On peut dire que la dépense en azotate, dans la fabrication qui m'occupe, est entièrement payée par l'agriculture, qui emploie utilement les azotates et les sels ammoniacaux dans la fertilisation des terres.

versé lui-même par un diaphragme en plomb percé de plusieurs trous que l'on peut boucher à volonté par des tampons d'argile, de manière à faire varier le tirage, qui, comme on le voit, en suivant la communication de toutes ces chambres entre elles, détermine la quantité d'air qui arrive dans le four à combustion du soufre.

S'il ne fallait pas donner à l'azote de l'air un écoulement, ce qui entraîne aussi l'écoulement d'une partie des oxydes d'azote, on pourrait, à l'aide d'une quantité d'acide azotique qui ne se renouvellerait pas, fabriquer indéfiniment de l'acide sulfurique ; en effet, l'acide hypoazotique en contact avec l'eau se change en acide *azotique* et en gaz bioxyde d'azote.

$$\underbrace{3\ Az\ O^4}_{\text{Acide hypoazotique.}},\ \underbrace{2\ HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\ Az\ O^5,\ HO}_{\text{Acide azotique.}},\ \underbrace{Az\ O^2}_{\text{Bioxyde d'azote.}}$$

Or, le bioxyde d'azote, à son tour, passe à l'état d'acide hypoazotique par l'oxygène de l'air.

$$Az\ O^2,\ O^2 = Az\ O^4$$

On pourrait se demander si, dans la fabrication de l'acide sulfurique, il ne se forme point de l'acide azoto-sulfurique, cet acide dont je parlerai à l'occasion de l'acide hypoazotique (voy. ce mot), et qui est le résultat de l'action de ce dernier acide sur l'acide sulfureux. Il n'en est rien, toutes les fois qu'il y a une assez grande quantité d'eau, parce que ce liquide décompose l'acide azoto-sulfurique ; ce n'est guère que dans les tuyaux de communication qu'on trouve l'acide azoto-sulfurique, lorsque l'eau qu'exige une bonne fabrication vient à manquer.

L'acide sulfurique produit se trouve répandu sur le sol de la grande chambre. Ce sol est légèrement incliné vers l'un des côtés, d'où l'on peut facilement retirer l'acide produit à l'aide d'un siphon ou d'une façon quelconque.

L'acide ainsi obtenu contient une grande quantité d'eau ; on le retire ordinairement des chambres lorsqu'il marque 50 ou 55 degrés à l'aréomètre de Baumé. Pour le concentrer, on le chauffe à une température voisine de son point d'ébullition, dans une espèce de cornue en platine qui peut en contenir de 200 à 300 kilogrammes. Par cette chaleur élevée, l'eau se vaporise en entraînant, il est vrai, un peu d'acide, et va se condenser dans un serpentin en plomb convenablement refroidi. L'acide, une fois amené à concentration convenable, est soutiré de la cornue par un siphon, également en platine, placé dans une tubulure pratiquée à la

cornue, et dont la grande branche est refroidie en traversant une grande caisse pleine d'eau, afin que l'acide ne soit pas trop chaud en arrivant dans les bouteilles de grès dans lesquelles on l'expédie.

Dans cet état, l'acide sulfurique peut servir à un grand nombre d'opérations manufacturières; cependant il n'est pas pur, car il contient: 1° du sulfate de plomb formé aux dépens des parois des chambres; 2° un peu de sulfate de sesquioxyde de fer provenant du sulfure de fer qui se trouve mélangé au soufre brut; 3° du sulfate d'étain, lorsque l'étain qui entre dans la composition de la soudure des chambres de plomb a été attaqué; 4° enfin de l'acide azotique et du gaz bioxyde d'azote, et quelquefois de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique.

On le débarrasse facilement des sulfates, et en général de toutes les substances non volatiles qu'il pourrait contenir, en le distillant dans une cornue de verre, dans laquelle on a le soin d'introduire huit ou dix écailles de pierre à fusil, très-minces, et de 1 centimètre à peu près de longueur et de largeur. Sans cette précaution, il serait très-difficile de distiller 1 ou 2 kilogrammes, et même une moins grande quantité de cet acide, sans que la cornue fût brisée par les soubresauts provenant soit de ce que les vapeurs se forment généralement avec moins de facilité dans les vases polis, soit de la densité et de la consistance du liquide, soit de la haute température à laquelle il entre en ébullition, et aussi de ce que ce liquide est mauvais conducteur du calorique. Les écailles de pierre à fusil ou d'une quarzite en roche demi-transparente, ou de la variété de grès non calcaire qui provient de Fontainebleau, et qui est employée à Paris sous le nom de pavé dur, sont de beaucoup préférables au fil de platine et aux fragments de verre que l'on avait employés jusqu'ici. Il est bon de ne pas distiller trop de fois de l'acide sulfurique sur les mêmes écailles, car leurs aspérités s'émoussent, et elles finissent par ne plus produire le même effet. (Voy., pour plus de détails, le mémoire de M. Lambert, *Journal de pharmacie,* numéro de septembre 1847.)

On peut facilement détruire l'acide azotique que renferme l'acide sulfurique en chauffant à 150° l'acide distillé avec une petite quantité de soufre; mais comme, par suite de cette opération, il reste toujours dans l'acide sulfurique une certaine quantité d'acide sulfureux, on ajoute quelques grammes d'une solution aqueuse de chlore, et on porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes pour chasser l'excès de chlore ainsi que l'acide chlorhydrique qui s'est produit. Ce mode de purification est préférable, d'après M. Jaquelain, à celui qui avait été proposé par M. Pelouze, et qui consistait à faire bouillir l'acide avec quelques

millièmes de sulfate d'ammoniaque. (*Annales de chimie*, février 1843.)

Si, malgré la distillation, l'acide sulfurique, que je supposerai arsenical, retenait un peu d'acide arsénieux, il faudrait, pour le débarrasser de cet acide, le mettre en contact avec une petite quantité de sulfure de baryum hydraté; au bout de quelques jours, on obtiendrait un précipité de sulfure d'arsenic et de sulfate de baryte; on décanterait et l'on filtrerait dans un entonnoir en verre dont le bec serait fermé par un tampon d'amiante préalablement calciné au rouge et lavé; on procéderait ensuite à la distillation de l'acide sulfurique.

Cent parties de soufre donnent 312 parties d'acide sulfurique à 66 degrés.

Acide sulfurique anhydre.—Il est toujours le produit de l'art; il est blanc opaque, d'une texture soyeuse; il absorbe rapidement l'humidité, se liquéfie, et répand par cela même des vapeurs très-abondantes par son contact avec l'air. Il peut dissoudre le soufre et former des composés bruns, verts ou bleus, suivant les proportions de soufre et d'acide; il dissout également l'iode et devient d'un vert bleu; il jouit de la propriété de dissoudre l'indigo en se colorant en rouge. Il peut se combiner avec le gaz acide sulfureux, et donner un liquide incolore très-volatil $=2SO^3, SO^2$; ce composé, mis dans l'eau, dégage du gaz acide sulfureux, et donne lieu à une forte ébullition (Rose). L'acide anhydre fond à 18°+0°, et se volatilise à 28°+0°; il entre en ébullition à une température un peu plus élevée, qui n'a pas encore été déterminée. Quand il est fondu, il est d'une fluidité plus grande que celle de l'acide sulfurique ordinaire; il réfracte fortement la lumière; son poids spécifique est de 1,97 à 20° environ. Il faut le conserver à une température au-dessus de 18°+0°, à 20 ou 22° par exemple, pour le maintenir liquide: au-dessous de cette température, on aperçoit des houppes soyeuses qui ne tardent pas à se solidifier complétement. Il se combine avec l'acide sulfurique à un équivalent d'eau, et donne un acide liquide à la température de +16°, qui se solidifie après quelque agitation dans l'eau à +10°; dans cet état, il a la demi-transparence d'une gelée.

Préparation. On retire l'acide sulfurique anhydre de l'acide sulfurique de *Nordhausen*, ainsi appelé du nom de la ville où on le prépare en grand, et qui provient de la distillation du sulfate de protoxyde de fer bien séché (composé d'acide sulfurique et de protoxyde de fer). Cet acide contient, d'après M. Bussy, de l'acide sulfurique ordinaire *hydraté*, parce que le sulfate retient toujours une certaine quantité d'eau, de l'acide sulfurique anhydre, enfin de l'acide sulfureux, produit par la dé-

SO^2 AzO^2 HO 2O = SO^2 AzO^4 HO = SO^3 HO Az

composition d'une portion d'acide sulfurique par le protoxyde de fer, qui passe à l'état de sesquioxyde; c'est à cette quantité d'acide anhydre que l'acide sulfurique de Nordhausen doit d'être employé par les teinturiers pour dissoudre l'indigo.

On chauffe l'acide de Nordhausen en vaisseaux clos jusqu'à 30 ou 40°, température à laquelle l'acide anhydre se volatilise; il faut aussi, dès qu'il est recueilli, *éviter son hydratation*: à cet effet, on emploie d'abord un appareil distillatoire dont toutes les pièces s'ajustent les unes aux autres par des tubulures à l'émeri usées avec soin; on verse l'acide de Nordhausen dans la cornue jusqu'aux deux tiers; on bouche; on adapte l'allonge engagée dans la tubulure de la petite cornue qui lui sert de récipient; enfin, au moyen de caoutchouc, on ajuste au col de cette dernière un petit courbé, contenant une certaine quantité d'acide de Nordhausen, de manière à fonctionner comme tube de sûreté; par là on évite, à la fin de l'opération, la rentrée de l'air humide dans l'appareil. Ces dispositions étant prises, on entoure de glace le récipient; on applique à toutes les jointures un anneau de caoutchouc, et l'on distille avec lenteur jusqu'à ce que l'acide de Nordhausen soit décoloré. Quelques précautions que l'on ait prises, le produit est très-impur; alors il convient d'avoir des pièces de rechange pour reconstituer un appareil semblable au précédent; ainsi on retire la cornue-récipient, et promptement on la ferme avec son bouchon de verre, puis on engage rapidement le col de cette cornue, devenue vase distillatoire, dans une autre allonge déjà pourvue d'une cornue-récipient et d'un tube de sûreté chargé d'acide sulfurique; cette manœuvre terminée, on resserre les caoutchoucs et l'on recommence la distillation. Pour des expériences délicates, on doit faire subir à l'acide, au bain d'eau chaude, deux rectifications successives, dont la dernière à 60° c. (Jaquelain.)

On prépare aussi l'acide sulfurique *anhydre* en décomposant par la chaleur le bisulfate de soude $Na\,O, 2\,SO^3$, qui abandonne la moitié de son acide sulfurique; il ne faut pas que la température soit assez élevée pour décomposer l'acide.

M. Barreswil a proposé en 1847, pour obtenir l'acide sulfurique anhydre, de distiller une partie d'acide sulfurique concentré d'une densité de 1,845 à 10° ou 15° c., avec deux parties d'acide phosphorique anhydre; il passe de l'acide sulfurique anhydre, et il reste de l'acide phosphorique vitreux. Le mélange de ces deux acides, avant la distillation, doit avoir été fait dans une cornue entourée de glace et de sel. 30 grammes de phosphore, convertis en acide *anhydre* par la combustion de ce corps

à l'air, donnent 30 grammes d'acide sulfurique *anhydre* en belles aiguilles. (*Journal de pharmacie*, p. 363, année 1849.)

DES COMPOSÉS DE SÉLÉNIUM ET D'OXYGÈNE.

DE L'OXYDE DE SÉLÉNIUM. Se O. Équivalent = 591.

Cet oxyde est le produit de l'art. Il est gazeux, incolore, doué d'une odeur forte de chou pourri, très-peu soluble dans l'eau, sans action sur l'*infusum* de tournesol, et ne possédant point la propriété de se combiner avec les bases pour former des sels. On l'obtient en traitant le sélénium par le gaz oxygène ou par l'air humide, car il ne se formerait pas, si le gaz était sec. M. Sacc, à qui nous devons cette observation, se demande si l'oxyde de sélénium décrit jusqu'à présent ne serait pas plutôt de l'air mélangé de traces d'acide sélénhydrique. Quoi qu'il en soit, on le débarrasse de l'acide sélénieux qu'il pourrait contenir, au moyen de l'eau distillée, qui dissout cet acide. Il n'a point d'usages.

DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX. Se O^2. Équivalent = 691.

L'acide sélénieux ne se trouve pas dans la nature. Il peut être obtenu en chauffant du sélénium avec un excès d'oxygène, ou en traitant ce corps par l'acide azotique ou par l'eau régale. Il est sous forme d'aiguilles tétraèdres très-longues, rougissant la teinture de tournesol, douées d'une saveur acide brûlante. Il est beaucoup moins volatil que l'eau, mais il n'entre pas en fusion ; il est indécomposable par le feu ; il attire fortement l'humidité de l'air et se dissout très-bien dans l'eau et dans l'alcool : la dissolution aqueuse, évaporée lentement, fournit des prismes striés.

Caractère distinctif. L'acide sulfureux lui enlève son oxygène pour passer à l'état d'acide sulfurique, et le sélénium est mis à nu.

Il est formé de 71,06 de sélénium et de 28,94 d'oxygène.

DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE. Se O^3. Équivalent = 791.

Cet acide, découvert en 1827 par MM. Mitscherlich et Nitzch, est le résultat de l'action de l'azotate de potasse ou de soude sur le sélénium, sur l'acide sélénieux ou sur un séléniure, comme celui de plomb, que l'on fait fondre avec ces sels. Il se forme du séléniate de potasse, que l'on décom-

pose, par doubles décompositions, à l'aide de l'azotate de plomb; le séléniate de plomb précipité est ensuite décomposé par l'acide sulfhydrique en sulfure de plomb insoluble et en acide *sélénique* soluble. Il est liquide, incolore, âcre, et contient toujours de l'eau; son poids spécifique, à la température de 165°, est de 1,6. Il est volatil; au delà de 280°, il se décompose, et fournit de l'oxygène et de l'acide sélénieux. Il a une grande affinité pour l'eau qu'il échauffe autant que l'acide sulfurique.

Caractères distinctifs. 1° Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique, les deux acides sont décomposés, et il se produit de l'eau, du chlore et de l'acide sélénieux; le mélange ne précipite point les sels de baryte.

$$\underbrace{Se\,O^3}_{\text{Acide sélénique.}},\ \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlor.}} = \underbrace{HO}_{\text{Eau.}},\ \underbrace{Se\,O^2}_{\text{Acide sélénieux.}},\ \underbrace{Cl}_{\text{Chlore.}}$$

2° L'acide sulfurique ne décompose pas le séléniate de baryte; 3° il n'est point décomposé par l'acide sulfureux.

Il est formé de 62,07 de sélénium, et de 37,93 d'oxygène.

DE L'ACIDE BORIQUE. $Bo\,O^3$. Équivalent = 436,15.

Cet acide se trouve dans quelques lacs de l'Inde à l'état de liberté. Les prétendus lacs de Castelnuovo, de Montecerboli et de Cherchiajo, en Toscane, que l'on a dit contenir de l'acide borique libre, n'existent même pas : ce sont de simples réservoirs au milieu desquels jaillit une sorte de volcan boueux qui sans cesse répand de la vapeur d'eau, de l'acide sulfhydrique, et divers autres gaz; au bout de quelque temps, on trouve, par l'évaporation de cette eau, de l'acide borique mêlé à d'autres matières. La cause de ce phénomène n'est pas encore bien connue; mais voici l'explication qu'en donne M. Dumas, et à laquelle se rapporte celle de M. Payen, qui en particulier l'a étudié sur les lieux :

« Il faudrait supposer qu'un dépôt de sulfure de bore, très-profondément situé, fût atteint par l'eau; il s'établirait immédiatement une vive réaction; cette eau serait décomposée, et il en résulterait de l'acide borique, de l'acide sulfhydrique, et une très-grande élévation de température qui vaporiserait l'eau et entraînerait tous ces produits. »

Cette exploitation, dirigée et fondée par M. le comte de Larderelle, au milieu d'obstacles de tous genres, est arrivée cependant, on peut le dire, à un haut degré de perfection, et M. Larderelle a vaincu avec bonheur l'une des plus grandes difficultés de cette industrie en remplaçant

le dispendieux chauffage au bois par l'application de la chaleur de la vapeur même qui s'échappe du sol de toutes parts.

L'acide borique pur et solide peut être obtenu sous deux états : 1° fondu et privé d'eau ; 2° combiné avec ce liquide à l'état d'hydrate.

L'acide *bihydraté* est celui qui se dépose des dissolutions aqueuses ; il est sous forme de petites paillettes ou écailles blanches, grasses au toucher, et d'un aspect nacré ; sa densité est de 1,479. Lorsqu'on le chauffe jusqu'à 160° c., il perd deux équivalents d'eau et devient acide *monohydraté ;* si on continue à le chauffer, il fond et devient anhydre et fluide à la température du rouge blanc : en cet état, il peut être facilement coulé ; il est très-volatil à une haute température. Par le refroidissement, l'acide borique fondu prend la transparence, l'aspect du verre, et une dureté extrême ; mais si on le laisse au contact de l'air, il devient opaque, augmente de poids, et se recouvre d'une poussière blanche, ce qui provient de l'absorption de l'eau par l'acide.

Il est soluble dans l'eau ; cent parties de ce liquide en dissolvent 2 p. à 10° + 0 et 8 p. à 100°. Cette dissolution rougit faiblement la teinture du tournesol ; si on l'expose à l'action de la chaleur, non-seulement l'eau s'évapore, mais encore elle entraîne un peu d'acide borique, que l'on peut facilement recueillir.

L'acide borique peut se combiner avec l'acide *sulfurique* et produire un composé solide, brillant, nacré, sous forme de larges écailles, qui, étant chauffé dans un creuset, répand des vapeurs blanches piquantes, formées d'acide sulfurique.

L'acide borique n'est décomposé que par certains métaux ; aucun des *corps non métalliques* n'a d'action sur lui ; il s'unit aux oxydes métalliques et donne des sels bien définis.

M. Ebelmen est parvenu à faire *cristalliser* plusieurs oxydes métalliques en les dissolvant dans l'acide borique fondu, et en exposant le borate obtenu à la haute température d'un four à porcelaine pour volatiliser l'acide borique ; ainsi l'alumine et la magnésie $= Al^2\ O^3$, et $Mg\ O$, ont donné des octaèdres réguliers de *spinelle ;* l'alumine et l'oxyde de manganèse, l'alumine et l'oxyde de cobalt, l'alumine et la glucine, ont également fourni des aluminates cristallisés ; la cymophane cristallisée naturelle est identique avec celle qu'a fourni l'aluminate de glucine dissous dans l'acide borique et cristallisé $= Gl^2\ O^3, 3\ Al^2\ O^3$. Ce qui vient d'être dit des aluminates peut s'appliquer à un assez grand nombre de silicates que M. Ebelmen a obtenu cristallisés.

Caractères distinctifs. 1° Il se dissout dans l'alcool et communique à celui-ci la propriété de brûler avec une flamme verte ; 2° il se dissout

dans la potasse et la soude liquides; ces dissolutions laissent précipiter l'acide sous forme de petites paillettes lorsqu'on sature la potasse ou la soude par les acides sulfurique ou chlorhydrique; 3° il fournit du bore si on le chauffe avec du potassium.

Lorsqu'il est cristallisé, il renferme 43,6 pour 100 d'eau, ou 3 équivalents = BO^3, 3 HO; desséché à 160° cent., il n'en conserve plus qu'un équivalent, BO^3, HO; *anhydre,* il contient 68,78 d'oxygène et 31,22 de bore.

Il a été découvert en 1702 par Homberg. Il est employé à la préparation en grand du borate de soude et quelquefois dans l'analyse des pierres. Plusieurs médecins l'ont préconisé comme un très-bon calmant dans les spasmes, les douleurs nerveuses, l'épilepsie, la manie, etc., et l'ont administré en poudre, en pilules, ou dissous dans l'eau, à la dose de 15 à 50 centigrammes; mais il est aujourd'hui presque entièrement abandonné. Il est connu en médecine sous le nom de sel sédatif de Homberg.

Extraction. On retire l'acide borique du borax ou borate de soude; on en dissout 1 partie dans trois parties d'eau bouillante; on décompose la dissolution en y versant *peu à peu* un excès d'acide sulfurique concentré qui s'empare de la soude; l'acide borique se dépose, ne trouvant pas assez d'eau pour se dissoudre; on laisse refroidir le mélange et on filtre la liqueur, qui contient du sulfate acide de soude; alors on égoutte l'acide borique, on le lave avec un peu d'eau froide, on le fait sécher sur du papier joseph dans une étuve, et on le chauffe en le projetant par parties dans un creuset de Hesse que l'on a fait rougir, pour le débarrasser de l'acide sulfurique avec lequel il restait uni et d'une matière grasse inhérente au borax naturel. On peut encore le priver de l'acide sulfurique en le lavant à l'eau froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne forment plus de précipité dans un sel soluble de baryte mêlé à de l'acide *azotique* faible. Lorsqu'il est fondu, on le coule, et on peut, si on veut l'avoir très-pur, le dissoudre dans l'eau bouillante et le faire cristalliser de nouveau. En substituant l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, on obtient de suite de l'acide borique, qu'il suffit de bien laver pour l'avoir pur. Il est inutile de dire que les eaux mères de ces diverses opérations fournissent un peu d'acide borique lorsqu'on les fait évaporer.

On peut encore se procurer de l'acide borique en purifiant l'acide naturel de Toscane par plusieurs dissolutions dans l'eau bouillante et par des cristallisations successives.

DE L'ACIDE SILICIQUE. Si O³. Équivalent = 566,7.

L'acide silicique constitue presque à lui seul les différentes espèces de quartz, telles que le cristal de roche, la pierre à fusil, les cailloux, les sables, etc., substances très-répandues dans la nature; il fait partie de toutes les pierres gemmes; on le trouve dans certaines eaux d'Islande, dans la plupart des végétaux, etc. Lorsqu'il est pur et *anhydre*, il est d'une couleur blanche, rude au toucher et inodore; son poids spécifique est de 2,66. Soumis à une température élevée, par exemple à celle que l'on peut produire au moyen du chalumeau à hydrogène, il fond dans le même instant, et donne un verre incolore qui peut être étiré en fils très-déliés. Les corps simples précédemment étudiés et l'air n'exercent sur lui aucune action. Après avoir été chauffé au rouge, il est insoluble dans l'eau et dans les acides. L'acide fluorhydrique l'attaque en donnant naissance à de l'eau et à du fluorure de silicium.

Quoique très-faible, l'acide silicique, à raison de sa fixité, chasse de leur combinaison les acides les plus forts à la chaleur rouge : c'est ainsi que les sulfates se trouvent décomposés.

La potasse et la soude attaquent l'acide silicique à une chaleur rouge, et donnent des silicates solubles.

Caractères distinctifs. 1° Il est insoluble dans l'eau; 2° il est attaqué et corrodé par l'acide fluorhydrique; 3° calciné avec trois fois son poids de potasse, il donne un silicate soluble (liqueur de cailloux), d'où l'acide chlorhydrique précipite l'acide silicique en gelée.

Il est formé de 47,06 de silicium, et de 52,94 d'oxygène.

On emploie l'acide silicique dans la fabrication du verre, de la poterie et des mortiers; le sable sert à filtrer les eaux, et le cristal de roche à faire de très-beaux lustres.

Préparation. On calcine fortement l'un ou l'autre des hydrates d'acide silicique.

Acide silicique hydraté. — Il existe plusieurs de ces hydrates. La pierre précieuse connue sous le nom d'*opale* est formée de 90 p. d'acide et de 10 p. d'eau. — *Monohydrate* = Si O^3, HO (83, 5 p. d'acide silicique et 16,5 d'eau). Il est solide, blanc; desséché à la température de 100° à 120°, il perd la moitié de son eau. Il est à peine soluble dans les acides. On l'obtient en desséchant dans le vide ou dans l'air sec l'hydrate suivant.

Acide silicique plus hydraté. — Il est solide, blanc, gélatineux, légèrement soluble dans l'eau, soluble dans les acides; évaporé dans le vide, il

se transforme en monohydrate. On l'obtient en décomposant un silicate alcalin soluble par un acide qui s'empare de la base du silicate, et précipite l'acide silicique hydraté. Pour obtenir ce silicate soluble, on introduit dans un creuset 1 partie de sable ou de cailloux bien pulvérisés, et 4 parties de carbonate de potasse; on chauffe graduellement le mélange jusqu'au rouge; la potasse fond, perd son eau, se boursoufle, et se combine avec l'acide silicique. Lorsque la fusion est opérée, ou du moins que la masse est en pâte molle, on la coule et on la laisse refroidir; on la traite dans une capsule par quatre ou cinq fois son poids d'eau, dont on élève la température; on filtre la dissolution, à laquelle on donnait autrefois le nom de *liqueur de cailloux* (*silicate de potasse*); on y verse assez d'acide sulfurique, chlorhydrique ou azotique, pour saturer la potasse, et l'on obtient un précipité gélatineux d'acide silicique hydraté; on décante la dissolution saline formée, et on lave le dépôt. Si la dissolution était trop étendue, et que l'acide silicique ne fût pas précipité par l'acide, il faudrait la concentrer par l'évaporation.

Comme la dissolution acide retient toujours de l'acide silicique, on l'évapore jusqu'à siccité, et l'on traite le produit de l'évaporation par l'eau bouillante, qui laisse l'acide silicique hydraté à l'état gélatineux.

Acide silicique trihydraté = $2\,Si\,O^3, 3\,HO$. Il est en masses dures et transparentes comme le cristal de roche. On le prépare en abandonnant l'éther silicique à l'action de l'air humide. M. Ebelmen, qui le premier a fait connaître cet hydrate, en a préparé un autre qui présente toutes les propriétés d'un hydrate d'acide silicique naturel, que l'on nomme *hydrophane,* corps opaque à l'air, devenant transparent quand on le plonge dans l'eau, et reprenant ensuite son opacité quand on le retire de ce liquide. On l'obtient comme le précédent, si ce n'est que l'on mêle l'éther silicique avec une petite quantité de chlorure de silicium.

DES COMPOSÉS DE CARBONE ET D'OXYGÈNE.

Ces composés sont au nombre de sept, savoir :

Le gaz oxyde de carbone.	=	CO
L'acide carbonique. . . .	=	CO^2
L'acide oxalique.	=	$C^2\,O^3, 3\,HO$
L'acide mésoxalique. . . .	=	$C^3\,O^4, 2\,HO$
L'acide rhodizonique. . . .	=	$C^7\,O^7, 3\,HO$
L'acide croconique.	=	$C^5\,O^4, HO$
L'acide mellitique.	=	$C^4\,O^3, HO$

DU GAZ OXYDE DE CARBONE. CO. Équivalent = 175.

L'oxyde de carbone est un produit de l'art; jusqu'à présent il n'a été obtenu qu'à l'état gazeux. Il est incolore, transparent, élastique, insipide, inodore, sans action sur l'*infusum* de tournesol, et plus léger que l'air; son poids spécifique est de 0,96783. Il n'est décomposé ni par le *calorique* ni par la *lumière.*

Le gaz *oxygène* n'a d'action sur lui qu'à une température rouge; alors il brûle avec une flamme bleue, et donne naissance à de l'acide carbonique. Le *soufre,* le *carbone,* l'*iode* et le *phosphore,* ne lui font éprouver aucune altération. Le gaz *hydrogène* ne le décompose qu'à la température du rouge blanc; il se dépose du carbone, et il se forme de l'eau.

Le *chlore* gazeux exerce une action remarquable sur le gaz oxyde de carbone; il se combine avec lui comme il s'unirait à un corps simple, et constitue un acide appelé acide *chloroxycarbonique.*

Si l'on prend un ballon d'une capacité déterminée, et qu'on y fasse le vide; si l'on y introduit successivement des volumes égaux de gaz oxyde de carbone et de chlore secs, et qu'on expose le ballon au soleil, et mieux encore, suivant M. Dumas, à la lumière diffuse, au bout d'un certain temps (15 ou 20 minutes si l'appareil est exposé au soleil), l'expérience étant terminée, si on débouche le ballon dans une cuve à mercure, l'on remarquera que le métal pénètre dans l'intérieur et remplit la moitié de la capacité du ballon; donc, par l'action que les gaz ont exercée l'un sur l'autre, leur volume a été diminué de moitié, et le poids spécifique du produit doit être très-considérable. Ce gaz, découvert par le docteur John Davy, qui l'a appelé *phosgène* (engendré par la lumière), est nommé par quelques chimistes français *gaz acide chloroxycarbonique,* et par d'autres *chlorure d'oxyde de carbone* = CO, Cl. Il est incolore et doué d'une odeur suffocante; il irrite la conjonctive et augmente la sécrétion des larmes; il éteint les corps enflammés; son poids spécifique est de 3,438; il rougit fortement la teinture de tournesol. Il n'est point décomposé par les corps simples étudiés précédemment. L'étain, le zinc, etc., lui enlèvent le chlore à une température élevée, forment des chlorures, et le gaz oxyde de carbone est mis à nu; il ne répand point de vapeurs à l'air; mis en contact avec l'eau, il est décomposé, même à la température ordinaire: en effet, le chlore s'unit à l'hydrogène de l'eau, et donne naissance à de l'acide chlorhydrique; tandis que l'oxyde de carbone, saturé par l'oxygène de l'eau, passe à l'état d'acide carbonique.

$$\frac{CO, Cl}{\text{A. chloroxycarbonique.}}, \frac{HO}{\text{Eau.}} = \frac{CO^2}{\text{Acide carbonique.}}, \frac{HCl}{\text{Acide chlorhydrique.}}$$

L'*azote* n'agit point sur le gaz oxyde de carbone ; il exerce une action marquée sur les sels de protoxyde de cuivre (voy. *Cuivre*).

Caractères distinctifs. 1° Lorsqu'on approche une bougie allumée de l'ouverture d'une cloche remplie de ce gaz et exposée à l'air atmosphérique, il absorbe l'oxygène de celui-ci, brûle avec une flamme bleue, et se change en gaz acide carbonique : aussi l'eau de chaux versée dans la cloche après la combustion est-elle troublée ; 2° il n'est pas sensiblement soluble dans l'eau.

Il a été découvert par Priestley ; Clément et Désormes l'ont bien fait connaître. Injecté dans les veines, il brunit beaucoup plus le sang que le gaz acide carbonique ; respiré, il agit comme un poison énergique ; or, comme il se produit dans nos foyers de combustion toutes les fois que le charbon s'y trouve en grand excès, il joue nécessairement un grand rôle dans l'asphyxie par la vapeur du charbon (voy. *Acide carbonique*).

Usages. Il réduit plusieurs oxydes métalliques dans les travaux de métallurgie.

Composition. Il est formé de 42,86 de carbone et de 57,14 d'oxygène. Si l'on fait passer dans un eudiomètre sur le mercure, à travers un mélange de 100 parties d'oxyde de carbone et de 50 d'oxygène, une étincelle électrique, il y aura une condensation de 50 parties, et l'on obtiendra 100 parties d'acide carbonique complétement absorbable par une dissolution de potasse (oxyde de potassium). Or, dans un volume de gaz acide carbonique, on trouve un volume de vapeur de carbone et un volume de gaz oxygène ; donc, dans un volume de gaz oxyde de carbone, il doit y avoir *un volume de vapeur de carbone, et demi-volume de gaz oxygène*. En retranchant de la densité de l'oxyde de carbone la demi-densité de l'oxygène, le reste représente la quantité de carbone unie à ce dernier gaz.

0,96700	densité de l'oxyde de carbone.
0,55285	demi-densité de l'oxygène.
0,41415	

Ce nombre 41415 représente par hypothèse un volume de vapeur de carbone.

La formule CO correspond à deux volumes de ce gaz.

Préparation. Il suffit, pour se procurer de l'oxyde de carbone, de

mettre de l'oxygène en contact avec un excès de carbone, ou bien de décomposer l'acide carbonique lui-même au moyen du carbone. Je citerai les procédés le plus ordinairement employés à la préparation de ce gaz. On introduit dans une cornue de grès parties égales de poudre de charbon et d'oxyde de zinc également pulvérisé; on adapte à son col un tube recourbé propre à recueillir les gaz; on place la cornue ainsi disposée sur un fourneau, et on la chauffe jusqu'au rouge; l'air, dilaté par la chaleur, se dégage d'abord; il ne faut donc pas recueillir les premières portions de gaz; puis le charbon, en s'emparant de l'oxygène que contient l'oxyde de zinc, le ramène à l'état métallique, tandis qu'il passe lui-même à l'état d'oxyde de carbone.

Si l'on fait passer peu à peu du gaz acide carbonique desséché sur du charbon rouge parfaitement calciné et contenu dans un tube de fer traversant un fourneau à réverbère, ce gaz sera décomposé, cédera une partie de son oxygène au charbon, le fera passer et passera lui-même à l'état de gaz oxyde de carbone; mais l'opération ne peut avoir un plein succès qu'autant que le gaz acide carbonique passe à plusieurs reprises sur le charbon.

Il est encore un autre procédé, qui est plus commode et que l'on emploie dans les laboratoires. Il est fondé sur la composition de l'acide oxalique, qui peut être considéré comme formé par de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, qui restent unis tant que cet acide contient un équivalent d'eau, mais qui se dissocient aussitôt qu'on leur enlève cette eau, parce que l'acide oxalique ne peut exister à l'état anhydre. Pour cela, on introduit dans une petite fiole 1 partie d'acide oxalique et 5 à 6 d'acide sulfurique concentré; on adapte à son col un tube propre à recueillir le gaz, et l'on chauffe peu à peu. L'acide, qui est solide, fond d'abord, puis au sein du liquide se manifeste une vive effervescence due au dégagement du gaz. On recueille ce gaz sous des cloches, dans lesquelles il faut ensuite introduire un peu de dissolution de potasse pour absorber l'acide carbonique, et l'oxyde de carbone reste alors parfaitement pur. Dans cette opération, l'acide sulfurique, qui est très-avide d'eau, enlève celle que contient l'acide oxalique, et l'acide carbonique et l'oxyde de carbone dont celui-ci est formé se dégagent.

Voici la formule qui peut représenter exactement ce qui a eu lieu:

$$\underbrace{C^2\,O^3,\,3\,HO}_{\text{A. oxalique hydraté}},\ \underbrace{SO^3,\,HO}_{\text{A. sulfurique}} = \underbrace{CO^2}_{\text{A. carbonique}},\ \underbrace{CO}_{\text{Oxyde de carbone}},\ \underbrace{SO^3,\,4\,HO}_{\text{Acide sulfurique}}$$

L'oxyde de carbone se forme pendant la combustion du charbon, toutes

les fois que la quantité d'oxygène de l'air est insuffisante pour faire passer le charbon à l'état d'acide carbonique.

DE L'ACIDE CARBONIQUE. CO^2. Équivalent = 275.

L'acide carbonique existe très-abondamment dans la nature; à l'état de gaz, il entre pour une très-petite partie dans la composition de l'air atmosphérique; on le trouve aussi sous cet état dans certaines grottes des pays volcaniques, comme, par exemple, dans la grotte du Chien, près de Pouzzole, dans le royaume de Naples; à l'état liquide, il fait partie d'un très-grand nombre d'eaux minérales; enfin une multitude de substances solides, principalement les carbonates, les enveloppes des mollusques, des crustacés, etc., en contiennent des quantités notables. Il se forme pendant la combustion du charbon, la respiration des animaux, la fermentation alcoolique et putride, etc. Lorsqu'il est dégagé des corps avec lesquels on se le procure, il est gazeux: je vais donc l'étudier sous cet état.

DU GAZ ACIDE CARBONIQUE.

Le gaz acide carbonique est incolore, élastique, transparent, doué d'une saveur légèrement aigrelette et d'une odeur piquante; son poids spécifique est de 1,5290.

Il éteint les corps enflammés. Que l'on prenne deux éprouvettes, l'une pleine de gaz acide carbonique, et dont l'ouverture soit en bas, l'autre remplie d'air atmosphérique, et dans une position opposée; que l'on adapte l'une à l'autre les deux ouvertures, quelques instants après on remarquera que le gaz acide carbonique s'est précipité, en vertu de son poids, dans la cloche inférieure, tandis que la cloche supérieure contiendra de l'air atmosphérique : aussi une bougie allumée continuera-t-elle à brûler dans celle-ci, et elle sera éteinte dans l'autre. Il rougit l'*infusum* de tournesol; mais la couleur rouge disparaît à l'air, et surtout par l'ébullition de la liqueur.

Il n'est point décomposé par le *calorique*. Lorsqu'il est comprimé par sa propre atmosphère dans un tube hermétiquement fermé, il se liquéfie comme le chlore. Il faut à 0° une pression de 36 atmosphères; à — 10°, de 27 atmosphères; à — 30°, de 18 atmosphères; à 30° + 0°, de 73 atmosphères. On peut aussi le solidifier. Je l'examinerai plus loin sous ces deux états. Il réfracte la *lumière;* sa puissance réfractive est de 1,526

(Dulong). Soumis à un courant d'étincelles *électriques*, il est décomposé, du moins en grande partie, suivant le docteur Henry, et il fournit du gaz oxygène et du gaz oxyde de carbone. Il n'éprouve aucune altération de la part du *gaz oxygène*. Le *soufre*, le *sélénium*, le *chlore*, le *brome*, l'*iode* et l'*azote*, n'exercent sur lui aucune action chimique.

Si l'on fait passer à plusieurs reprises le gaz acide carbonique à travers du *charbon* rouge placé dans un tube de porcelaine, il perd une partie de son oxygène, qui se porte sur le charbon, et l'on n'obtient que du gaz oxyde de carbone CO^2, $C = 2\,CO$. Lorsqu'on fait arriver dans un tube de porcelaine rouge un mélange de deux parties de gaz *hydrogène* et d'une partie de gaz acide carbonique, celui-ci est décomposé, et il se forme de l'eau et du gaz oxyde de carbone.

L'*air* atmosphérique peut se mêler avec lui sans l'altérer.

L'eau dissout son volume de gaz acide carbonique à la température et à la pression ordinaires; elle en dissout beaucoup plus lorsqu'on augmente convenablement la pression, pourvu que la température reste la même. Les poids de l'acide carbonique dissous seront en raison directe de la pression : ainsi, sous la pression de dix atmosphères, l'eau renfermera une quantité d'acide carbonique dix fois plus grande que si la saturation avait eu lieu sous la pression d'une seule atmosphère. Dans tous les cas, le produit est de l'acide carbonique dissous, inodore, incolore, et doué d'une saveur aigrelette; chauffée, cette eau abandonne promptement tout son gaz, qui peut être recueilli dans des cloches pleines d'eau ou de mercure; le même phénomène a lieu lorsqu'on le place dans le vide. L'acide carbonique, gazeux ou dissous, trouble l'eau de chaux, et donne naissance à un précipité blanc floconneux, composé d'acide carbonique et de chaux, soluble dans un excès d'acide carbonique.

Les acides *sulfurique* et *borique* n'exercent aucune action sur le gaz acide carbonique.

Caractères distinctifs. 1° Son poids spécifique; 2° son action sur une bougie enflammée, sur le tournesol, sur l'eau et sur l'eau de chaux.

L'acide carbonique n'est guère employé qu'en médecine. Les animaux qui le respirent sont empoisonnés au bout de quelques minutes : aussi voit-on les accidents les plus graves se manifester quelquefois chez les brasseurs, dans les celliers au-dessus des cuves en fermentation, dans les fours à chaux, et partout où il est mis à nu. *Il est délétère par lui-même,* ainsi que le prouvent les expériences de Varin, de MM. Leblanc et Collard de Martigny. On a proposé de le faire inspirer dans certains cas d'irritation pulmonaire, où il serait utile de ralentir la conversion

du sang veineux en sang artériel; mais on s'en sert rarement. Les eaux minérales acidules, naturelles et factices, sont formées par cet acide liquide, que l'on doit regarder comme un excellent diurétique; il est aussi rafraîchissant et antispasmodique. Il peut être employé avec le plus grand succès pour prévenir la formation du gravier, et pour favoriser la dissolution de celui qui est déjà formé. J'ai vu souvent certaines douleurs néphrétiques calculeuses très-aiguës diminuer singulièrement d'intensité par l'usage de ce médicament. Il convient encore dans tous les cas où les acides affaiblis sont indiqués, et pour arrêter les vomissements opiniâtres (potion anti-émétique de Rivière). La dose est d'un ou de deux verres par jour.

Composition. En brûlant dans l'air ou dans le gaz oxygène, le carbone pur donne un volume d'acide carbonique égal à celui de l'oxygène (voy. *Carbone*).

Préparation. On verse de l'acide chlorhydrique liquide, étendu de deux ou trois fois son poids d'eau, sur du marbre concassé (carbonate de chaux); l'appareil est le même que pour le gaz hydrogène (pag. 58); le gaz acide carbonique se dégage aussitôt, et l'on obtient dans le flacon du chlorure de calcium très-soluble; d'où il suit que le carbonate est décomposé.

$$\frac{\text{Ca O, CO}^2}{\text{Carb. de chaux.}}, \frac{\text{HCl}}{\text{A. chlorhydr.}} = \frac{\text{Ca Cl}}{\text{Chlor. de calcium.}}, \frac{\text{CO}^2\text{, HO}}{\text{A. carbonique.}}$$

On peut encore se procurer ce gaz en substituant au marbre de la craie en bouillie (carbonate de chaux), et à l'acide chlorhydrique de l'acide sulfurique délayé dans dix à douze fois son poids d'eau; il se forme dans ce cas du sulfate de chaux, qui, étant peu soluble, se dépose, recouvre le carbonate, et empêche le gaz de se dégager : en sorte qu'il est préférable de suivre le premier procédé, surtout lorsqu'on ne vise pas à faire l'opération avec beaucoup d'économie. S'il s'agissait au contraire d'extraire l'acide carbonique pour préparer les eaux gazeuses, il faudrait employer l'acide sulfurique étendu, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange, parce que l'acide chlorhydrique contient toujours de l'acide sulfureux qui donnerait à l'eau une saveur désagréable.

Eau chargée d'acide carbonique. Comme l'eau, à la température et à la pression ordinaires de l'atmosphère, ne peut dissoudre que son volume de gaz acide carbonique, et que déjà, dans cet état, elle peut être considérée comme un puissant diurétique, il importe de dire comment on doit la préparer. On fera arriver le gaz sous un flacon rempli d'eau filtrée, au lieu d'employer une cloche; lorsque la moitié de l'eau du fla-

con sera chassée, on le bouchera, on agitera le liquide qu'il contient, et on le gardera dans un endroit frais, en le tenant parfaitement bouché. Si l'on veut faire absorber à l'eau quatre ou cinq fois son volume de gaz acide carbonique, on doit comprimer celui-ci fortement, au moyen d'un piston que l'on met en jeu dans un corps de pompe qui communique avec l'eau que l'on veut saturer.

DE L'ACIDE CARBONIQUE ANHYDRE.

Cet acide peut être liquide et solide. C'est à MM. Faraday et Thilorier que l'on doit la connaissance de ce corps sous ces deux états. Liquide, il est incolore, d'une densité de 0,98 à 0° et de 0,72 à 27° + 0°; sa vapeur, sous cet état, possède une tension égale au poids de trente-six atmosphères; il est plus dilatable même que les gaz, car si on le chauffe de 0 à 30° c., son volume augmente de $^{116}/_{267}$, tandis qu'un même volume d'air chauffé au même point ne s'accroît que de $^{30}/_{267}$. Il est insoluble dans l'eau, il la surnage comme ferait une huile essentielle; il est au contraire soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. Exposé à l'air, il se volatilise très-rapidement, et produit par cela même un abaissement de température de 90° — 0. En vertu de cette prompte volatilisation, cette vapeur possède une force explosive que Thilorier évalue à celle qui serait produite par un même poids de poudre à canon.

Le fait de la solidification de l'acide liquide dépend de sa prompte volatilisation; car si l'on projette dans un verre ou dans une capsule un jet d'acide liquide, on en voit bientôt toutes les parois se couvrir d'une neige blanche, floconneuse, d'acide solidifié, par l'absorption de la quantité de calorique qui était nécessaire pour gazéifier l'autre portion du liquide.

Ainsi solidifié, l'acide carbonique produit un abaissement de température de près de 100 — 0°. On peut s'en servir comme réfrigérant pour congeler le mercure; quelques minutes suffisent pour solidifier des masses considérables de ce métal. M. Faraday est même parvenu à le congeler dans un creuset de platine chauffé au rouge en y introduisant de l'éther, puis de l'acide carbonique concret, enfin en plongeant dans le mélange, à l'état sphéroïdal, une capsule métallique contenant environ 31 grammes de mercure; celui-ci se solidifia au bout de deux ou trois secondes.

Il peut se maintenir à l'état solide assez longtemps au contact de l'air, sans qu'il soit besoin d'exercer une pression à sa surface. Lorsqu'on en met un morceau sur la main, la portion qu'il touche se trouve bientôt

gelée, et l'on éprouve tous les accidents qu'aurait occasionnés une véritable brûlure.

Extraction. L'appareil dont se sert Thilorier est composé de deux cylindres en fonte A et B (pl. 2, fig. 1re), ayant 50 centimètres de haut, 27 de large et 54 d'épaisseur; ils sont en outre renforcés par des nervures à l'extérieur. Le cylindre A est suspendu sur un axe à vis V,V', au moyen des supports C,C, et maintenu ainsi dans une position verticale. L'autre, au contraire, est placé horizontalement sur une table de fonte TT. Dans le cylindre A, on introduit, par l'ouverture O, du bicarbonate de soude, que l'on tasse au fond à l'aide d'un morceau de bois, afin que la décomposition qui doit s'effectuer par l'addition de l'acide sulfurique n'ait lieu que peu à peu. Le bicarbonate étant ainsi disposé, on introduit de l'acide sulfurique concentré, en quantité équivalente de ce sel, dans un tube en cuivre $L L'$, fermé à l'une de ses extrémités, et qu'on dispose verticalement au milieu du bicarbonate. On ferme alors l'appareil avec un bouchon à vis a, lequel est surmonté d'un robinet K également à vis, pouvant communiquer, au moyen du tube D et du robinet r, avec l'autre cylindre B. Le cylindre A étant mis en mouvement autour de son axe, l'acide sulfurique sort du tube de cuivre L, et se répand sur le bicarbonate de soude qu'il décompose. L'acide carbonique, se dégageant de la sorte d'une manière incessante, se comprime lui-même sous la forte pression de 100 atmosphères à peu près. A cet instant, on met le cylindre B en communication avec le premier; l'acide carbonique s'y précipite et se liquéfie. En substituant alors au conducteur D un petit tube qui s'adapte sur le pas de vis s du robinet r, on peut recevoir le jet de gaz sortant dans une boule mm', qui s'adapte au robinet à l'aide d'un autre tube T (fig. 3), qui longe sa circonférence et pénètre dans l'intérieur. Cette boule elle-même est formée de deux hémisphères fermant l'un sur l'autre, dont l'axe $E E'$ est perforé de petits trous. De cette manière, en ouvrant le robinet à vis r garni de sa boule mm' (fig. 2), le jet d'acide s'y précipite avec force et par un mouvement de rotation imprimé par la position du tube T (fig. 3). Là, comme une partie de l'acide sort à l'état gazeux par les trous de l'axe EE', une autre portion se trouve solidifiée par la soustraction de son calorique faite par la première partie qui se gazéifie, et se réunit par le mouvement du jet en une seule boule ayant l'aspect d'une boule de neige.

Cette expérience est très-dangereuse, et doit être faite avec les plus grandes précautions.

M. Berthelot vient de faire connaître un procédé très-simple et très-ingénieux, à l'aide duquel on peut, sans le moindre danger, démontrer,

dans les cours, le phénomène de la liquéfaction du gaz acide carbonique. On prend un tube barométrique, qu'on ferme par un bout, qu'on effile par l'autre, et qu'on emplit de mercure, à la manière ordinaire; le tube étant plein, on le place horizontalement dans un bain-marie, et l'on engage les points ouverts dans un tube plus gros, muni d'un bouchon de liége et mis en communication avec un appareil qui dégage le gaz dont on veut opérer la liquéfaction. On chauffe; le mercure se dilate, et une partie sort du tube. Lorsque celui-ci a acquis la température exacte de 50° et y a été maintenu pendant quelque temps, on laisse refroidir; le mercure se contracte, et l'espace qu'occupait celui qui s'est échappé par la dilatation se remplit de gaz à liquéfier; lorsque le refroidissement est complet, on dégage le tube, et l'on en ferme la pointe à la lampe à alcool. Pour démontrer la liquéfaction, on chauffe le tube [illegible] bain-marie à la température exacte de 58° à 59° c.; le gaz compri[illegible] la dilatation du mercure devient bientôt liquide, pour reprendr[illegible]t gazeux par le refroidissement. Le passage de l'état gazeux à l'é[illegible] est facile [illegible] appréciable; on pourrait le rendre visible à tout un [illegible] du microscope à gaz. Le même tube peut servir indéfi[illegible] *pharm.*, juin 1850.)

DE LA VAPEUR DU CHARBON.

On désigne sous le nom de *vapeur du charbon* le gaz qui se produit lorsque le charbon brûle au contact de l'air, et qui est formé d'oxygène, d'azote, d'*acide carbonique*, de gaz *oxyde de carbone* et de *carbure d'hydrogène*. M. Leblanc a trouvé que l'air d'une chambre où il avait fait brûler de la braise de boulanger pendant 35 minutes contenait : *carbure d'hydrogène*, 0,04; *oxygène*, 19,19; *azote*, 75,62; *acide carbonique*, 4,61; *oxyde de carbone*, 0,[illegible]. Un chien laissé dans cette chambre était mort au bout de 25 minutes. J'ai prouvé que l'air vicié des chambres où l'on a fait brûler du charbon, quelle que soit sa nature, offrait la même composition en bas, en haut ou à la partie moyenne de la chambre, que celle-ci fût encore chaude ou qu'on l'eût laissé refroidir, ce qui est d'accord avec la loi de Dalton, signalée à la page 56. S'il est vrai qu'on ne puisse pas dire que les proportions des gaz qui constituent l'atmosphère de la chambre où l'on a brûlé le charbon soient toujours dans le rapport indiqué plus haut, il n'en est pas moins certain que ces gaz contiennent constamment une quantité notable d'acide carbonique, beaucoup moins d'oxyde de carbone et fort peu de carbure

d'hydrogène. On reconnaîtra le gaz fourni par le charbon de bois en combustion aux caractères suivants : il est incolore et inodore; il éteint les corps allumés, il rougit faiblement le tournesol, est très-peu soluble dans l'eau, précipite en blanc l'eau de chaux, et ne s'enflamme pas par l'approche d'un corps en combustion. Agité avec de la potasse caustique en dissolution, il lui cède l'acide carbonique, et le gaz restant continue à éteindre les corps enflammés, mais ne rougit plus le tournesol, ne se dissout plus dans l'eau, ne précipite plus l'eau de chaux, et ne s'enflamme pas davantage lorsqu'on l'approche d'un corps en combustion. On a improprement désigné sous le nom d'*asphyxie par la vapeur du charbon* la maladie grave et si souvent mortelle qui est le résultat de l'action de cette vapeur; on voit en effet qu'elle constitue un véritable e[illegible]nnement. Quelquefois les magistrats ont posé aux experts les questi[illegible]uivantes : 1° *Quelle est la quantité de charbon qu'il faudrait brûler [illegible]poisonner tel ou tel individu ? 2° Quelle est la [illegible]e peut fournir une quantité donnée de charbon ?* [illegible]resque toujours, pour ne pas dire toujours, insolu[illegible]résoudre la dernière il ne reste dans la chambre où [illegible]nt a eu lieu une partie du charbon employé. On conçoit, en effet, qu'il y ait des variétés infinies à cet égard suivant l'âge et la constitution des individus, la nature du charbon, la quantité de cendres qui pouvait exister dans le fourneau, avant d'y avoir introduit le charbon, etc.

DE L'ACIDE OXALIQUE. $C^2 O^3 HO$. Équivalent = 562,5.

L'acide oxalique se trouve libre dans les pois chiches; il existe uni à la potasse ou à la chaux dans l'oseille, dans un très-grand nombre de lichens crustacés, d'*oxalis* et de *rumex*, dans certains calculs urinaires, etc.; on le trouve aussi dans le règne minéral combiné avec l'oxyde de fer. Il cristallise en longs prismes quadrangulaires, incolores, transparents, et terminés par des sommets dièdres, d'une saveur très-acide, et rougissant fortement l'*infusum* de tournesol : ces cristaux sont formés de $C^2 O^3, 3 HO$; il est impossible d'obtenir cet acide sans eau. A l'état anhydre, il est toujours combiné avec les bases et ne contient point d'hydrogène; aussi l'oxalate d'or décomposé par le feu ne donne-t-il que de l'or et de l'acide carbonique.

Si l'on chauffe l'acide oxalique $C^2 O^3, 3 HO$, il entre en fusion vers 100°, perd 28 p. 100 d'eau et devient $C^2 O^3 HO$. Vers 180°, il se partage

en deux parties : l'une, très-abondante, se sublime ; l'autre se décompose, et donne 5 volumes de gaz oxyde de carbone, 6 de gaz acide carbonique, et de l'acide formique.

$$\underbrace{12\,C^2O^3,HO}_{\text{Acide oxalique.}} = 10\,CO,\ 12\,CO^2,\ \underbrace{HC^2O^3,HO}_{\text{A. formique.}},\ 10\,HO.$$

Mis dans le vide, l'acide $C^2O^3, 3\,HO$, perd aussi deux équivalents d'eau. Il s'effleurit à l'air et devient C^2O^3, HO. Il se dissout dans 8 parties d'eau à 15°, et dans son poids d'eau bouillante et dans beaucoup moins s'il renferme de l'acide azotique ; il est soluble dans l'alcool. Il précipite l'eau de chaux et tous les sels calcaires solubles, sans en excepter le sulfate ; le précipité est *insoluble* dans un excès d'acide oxalique : cette propriété rend cet acide précieux dans les laboratoires, où il est souvent employé comme réactif. Il forme avec la potasse et la soude des sels neutres solubles, qui deviennent moins solubles et se précipitent si l'on ajoute un excès d'acide. Si l'on met en contact avec le zinc ou le fer l'acide oxalique dissous dans l'eau, celle-ci est décomposée ; il se dégage du gaz hydrogène, et l'oxyde formé se combine avec l'acide oxalique. Il réduit les sels d'or et particulièrement le chlorure, même lorsqu'il est en petite quantité et en dissolution très-affaiblie ; il se forme de l'acide carbonique ; l'hydrogène de l'eau s'unit au chlore du chlorure, et son oxygène au carbone de l'acide oxalique.

Les corps oxygénants, tels que l'acide azotique, le bioxyde de manganèse, l'acide chromique, etc., lui cèdent de l'oxygène en donnant naissance à de l'acide carbonique : ainsi avec le bioxyde de manganèse on obtient :

$$\underbrace{2\,C^2O^3}_{\text{A. oxalique.}},\ \text{M[illegible]}\ (\text{Bi[illegible]}) = \text{[illegible]}O\,C^2O^3\ (\text{[illegible]e.}),\ \underbrace{2\,CO^2}_{\text{A. carbonique.}}$$

Si l'on fait chauffer l'acide oxalique mono[illegible]é ou trihydraté avec l'acide sulfurique concentré, celui-ci le décompose, s'empare de son eau, et le réduit en volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Versé dans un *solutum* d'azotate d'argent, il fournit un oxalate blanc, insoluble, lourd, qui, desséché et chauffé à la flamme d'une bougie, brunit sur les bords, détone légèrement, se dissipe en grande partie en fumée blanche, et laisse de l'argent métallique ; le papier qui a servi à filtrer la liqueur brûle comme s'il avait été imprégné d'azotate de potasse.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques ; 2° l'action de sa

dissolution aqueuse sur les sels solubles de chaux et d'argent; 3° l'action du feu à 180° c.

L'acide oxalique *anhydre,* celui qui existe, par exemple, dans l'oxalate d'or, est formé de 33,33 de carbone et de 66,67 d'oxygène.

Usages. On emploie l'acide oxalique dans quelques fabriques de toiles peintes pour détruire les couleurs à base de fer; on s'en sert aussi pour récurer des ustensiles en cuivre et pour enlever les taches d'encre.

Empoisonnement. L'acide oxalique est très-vénéneux; il faut savoir que quelquefois, en s'en rapportant à sa cristallisation, on l'a confondu avec les sulfates de magnésie et de soude des pharmacies.

Il est promptement absorbé, surtout lorsqu'il est étendu d'eau, et donne lieu aux accidents les plus graves, qui ne tardent pas à être suivis de la mort. Pour le déceler dans les matières vomies et dans celles que l'on a trouvées dans le canal digestif, on étend ces matières d'eau, puis on les fait bouillir pendant quelques instants pour séparer une grande portion de la matière organique; on filtre; la liqueur limpide, dans laquelle existe l'acide oxalique, est évaporée presque jusqu'à siccité. On la laisse refroidir, puis on l'agite avec de l'alcool concentré, qui dissout l'acide, du moins en grande partie, et sépare encore de la matière organique; on évapore cette dissolution alcoolique et l'on obtient l'acide cristallisé. On traiterait de nouveau par l'alcool si l'acide retenait de la matière animale, et qu'il ne pût pas cristalliser. Il faut se garder, comme on l'a conseillé, de se borner à verser dans les liquides suspects les réactifs propres à reconnaître l'acide oxalique, tels que les sels de chaux et d'argent, car ces sels précipiteraient aussi bien l'acide oxalique que l'oxalate soluble de potasse, et même que les potages à l'oseille filtrés; en agissant avec l'alcool *concentré,* au contraire, on ne dissout ni l'oxalate de potasse pu[illegible] que contient l'oseille.

On doit combattre l'empoisonn[illegible] il s'agit par les moyens indiqués à l'occasion de [illegible] (voy. p. 144 et ma *Médecine légale,* tome III, 4e édition).

Préparation. On introduit dans une cornue une partie de sucre ou d'amidon et huit parties d'acide azotique à 1,42 de densité, étendu de dix parties d'eau; toutefois il faut diviser l'acide en trois portions, et les mettre successivement sur le sucre ou sur l'amidon, à une heure d'intervalle. Pendant l'ébullition, l'acide azotique est décomposé et transformé en acide hypoazotique, qui se dégage sous forme de vapeurs rutilantes; l'oxygène de l'acide azotique décomposé se combine avec l'hydrogène et le carbone du sucre ou de l'amidon, et donne naissance à de l'eau et à de l'acide carbonique. L'acide oxalique produit se trou-

vant dans la liqueur, on évapore celle-ci, et l'acide cristallise par refroidissement. Si les cristaux retenaient des traces d'acide azotique, il faudrait les dissoudre dans l'eau et procéder à une nouvelle cristallisation. Le sucre donne plus de la moitié de son poids d'acide oxalique, tandis que l'amidon n'en fournit guère que la huitième partie de son poids. En traitant la lichénine par l'acide azotique, comme je viens de le dire pour le sucre et l'amidon, on obtient encore plus d'acide oxalique, d'après Guérin de Varry (voy. *Acide oxalhydrique*).

Pendant longtemps on a préparé l'acide oxalique, en traitant le sel d'oseille (bioxalate de potasse) par l'acétate de plomb; l'oxalate de plomb insoluble formé était lavé et décomposé par l'acide sulfhydrique en sulfure de plomb noir insoluble et en acide oxalique qui restait en dissolution.

L'acide oxalique est encore le résultat de l'action à chaud sur les matières organiques de tous les corps qui retiennent faiblement leur oxygène, tels que l'acide plombique, le permanganate de potasse, etc., ou bien de l'hydrate de potasse sur l'amidon, le ligneux, le sucre, etc., que l'on chauffe.

DE L'ACIDE MÉSOXALIQUE. $C^3 O^4$, 2 HO.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution saturée d'*alloxanate de baryte,* il se forme du mésoxalate de baryte et de l'urée; on traite par l'alcool, qui dissout l'urée, et l'on sépare l'acide mésoxalique du sel de baryte, à l'aide de l'acide sulfurique.

L'acide mésoxalique rougit le tournesol, se dissout dans l'eau, et fournit avec les sels d'argent, par l'addition de l'ammoniaque, un précipité jaune, qui, chauffé légèrement, noircit et se réduit en dégageant de l'acide carbonique et en donnant de l'azotate d'ammoniaque.

DE L'ACIDE RHODIZONIQUE. $C^7 O^7$, 3 HO.

Lorsqu'on prépare du potassium au moyen d'un mélange de carbonate de potasse et de charbon, on obtient dans le récipient des flocons gris-verdâtres, qui étant exposés à l'air humide se transforment peu à peu, sans s'enflammer, en une matière d'un rouge écarlate, qui est du rhodizonate de potasse; ce sel, privé de l'excès de potasse qu'il contient en le lavant avec de l'alcool, dans lequel il est insoluble, offre la composition suivante 3 KO, $C^7 O^7$. L'acide nouveau qui est produit sous cette influence est donc formé de carbone et d'oxygène seulement. On l'ob-

tient en traitant le rhodizonate de potasse par l'alcool acidulé par l'acide sulfurique ; il se dépose du sulfate de potasse, et l'acide rhodizonique reste dissous dans l'alcool ; on fait évaporer.

L'acide rhodizonique cristallise en aiguilles fines, incolores, d'une saveur aigrelette, astringente, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, rougissant le tournesol. Il ne s'altère pas à 100° c. Il forme avec les bases des rhodizonates rouges ; ceux qui sont dissous sont changés, par l'ébullition, en oxalates et en croconates.

DE L'ACIDE CROCONIQUE. $C^5 O^4$, HO.

L'acide croconique est jaune et d'une saveur acide astringente; il rougit fortement le tournesol et cristallise facilement en prismes, les cristaux sont solubles dans l'eau et l'alcool. Il sature bien les bases, et tous les croconates qui en résultent sont jaunes et insolubles dans l'alcool, à l'exception du croconate d'ammoniaque. Il n'est pas décomposé à 100° c. On obtient cet acide en décomposant, par l'alcool sulfurique, le croconate de potasse ; on prépare celui-ci en faisant bouillir dans l'eau, avec un excès d'alcali, les rhodizonates (voy. *A. rhodizonique*).

DE L'ACIDE MELLITIQUE. $C^8 O^3$, HO.

Cet acide a été découvert par Klaproth, combiné avec l'alumine dans un minéral très-rare qui porte le nom de mellite. Pour l'extraire, on pulvérise le minerai et on le traite à chaud par le carbonate de potasse : il en résulte du mellitate de potasse soluble, que l'on change en mellitate de plomb par doubles décompositions, à l'aide de l'acétate de plomb ; celui-ci, traité ensuite par le gaz acide sulfhydrique, met en liberté l'acide mellitique. Cet acide cristallise en prismes déliés, d'une saveur acide, fusibles, indécomposables à 300° ; à une température plus élevée, une partie se décompose et l'autre se sublime. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est très-stable, et ne peut être attaqué par les acides sulfurique ou azotique concentrés même bouillants, qui le dissolvent. Il forme avec les bases des sels qui sont en général moins solubles que les oxalates.

DES COMPOSÉS DE CHLORE ET D'OXYGÈNE.

Ces composés sont au nombre de sept, savoir :

L'acide hypochloreux. . .	=	$Cl\,O$
L'acide chloreux.	=	$Cl\,O^3$
L'acide hypochlorique. . .	=	$Cl\,O^4$
L'acide chlorique.	=	$Cl\,O^5$
L'acide perchlorique. . . .	=	$Cl\,O^7$
L'acide chlorochlorique. .	=	$2\,Cl\,O^5\;Cl\,O^3$
L'acide chloroperchlorique	=	$2\,Cl\,O^7\;Cl\,O^3$

DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX. Cl O. Équivalent = 543,2.

Cet acide, qui est le premier degré d'oxygénation du chlore, a été découvert en 1834 par M. Balard.

On le connaît sous trois états : gazeux, liquide anhydre, et dissous dans l'eau. A l'état de *gaz*, l'acide hypochloreux est jaune rougeâtre, d'une odeur vive et pénétrante, d'une saveur des plus énergiques; son poids spécifique est de 2,977. L'eau en dissout à zéro, au moins 200 fois son volume. A un froid de — 20 degrés, sous la pression ordinaire de l'atmosphère, il se liquéfie et constitue l'acide liquide *anhydre*.

Acide hypochloreux liquide anhydre. Il est rouge comme le sang artériel et plus dense que l'eau; il bout entre 19° et 20° au-dessus de zéro, et donne une vapeur jaune rougeâtre; sous l'influence d'une légère chaleur, il détone en se décomposant. La lumière solaire le décompose également, mais sans détonation.

Le carbone, le soufre, le sélénium, l'hydrogène, le phosphore, le brome, l'iode, l'arsenic, le potassium, et l'antimoine en poudre, le décomposent instantanément avec une forte détonation et une vive lumière.

Il est formé de 81,59 de chlore, et de 18,41 d'oxygène.

Acide hypochloreux dissous dans l'eau. Cet acide, qu'il provienne de la dissolution du précédent ou du gaz dans l'eau, est jaune orangé; il a une action très-caustique sur la peau, qu'il désorganise et détruit rapidement; il enflamme l'arsenic en produisant, dans le sein même du liquide, une belle lumière bleue; il transforme subitement le sulfure de plomb en sulfate; il fait naître dans les sels de plomb un précipité d'oxyde puce. Le pouvoir décolorant d'un volume de ce corps est 400 fois aussi grand que celui du chlore. Pour l'obtenir M. Williamson propose de saturer de chlore gazeux une solution neutre de sulfate de

soude, et de procéder à la distillation ; l'acide hypochloreux passe dans le récipient dès le commencement de l'opération ; chaque portion successive en renferme de moins en moins que la précédente ; par l'action du chlore, il se forme de l'acide hypochloreux, du chlorure de sodium, et du bisulfate de soude. (*Journal de chimie médicale,* mars 1846.)

Préparation de l'acide gazeux. On fait passer du chlore bulle à bulle dans un flacon d'eau de lavage, et de là dans deux tubes, dont le premier est rempli de chlorure de calcium pour le dessécher, et l'autre de bioxyde de mercure précipité et calciné jusqu'à une température *voisine* de celle à laquelle il se décompose. Ce dernier tube est soudé à un autre d'un diamètre plus étroit, dont l'extrémité plonge dans le flacon que l'on veut remplir d'acide hypochloreux ; l'air en est bientôt expulsé par ce dernier gaz. (Pelouze, *Annales de chimie,* février 1843.)

DE L'ACIDE CHLOREUX. $Cl\,O^3$. Équivalent = 743,2.

Ce corps a été découvert par M. Millon ; il se produit toutes les fois qu'on désoxyde le chlorate de potasse à une température qui ne dépasse pas $57° + 0$. L'acide azotique est l'intermédiaire le plus favorable pour la désoxydation de l'acide chlorique du chlorate de potasse ; lorsqu'on enlève de l'oxygène à l'acide azotique, celui-ci le reprend aussitôt à l'acide chlorique, qu'il convertit en acide chloreux ; aussi obtient-on cet acide toutes les fois qu'on ajoute une substance désoxydante (métal, oxyde inférieur, sucre, gomme, amidon, acide tartrique, etc.) à une dissolution de chlorate de potasse dans l'acide azotique. Il en résulte que l'acide chloreux est inerte à l'égard de presque tous les métaux et de presque toutes les substances organiques.

Il est gazeux à la température ordinaire, et ne se liquéfie pas à $15° - 0°$; il est d'un jaune verdâtre ; son odeur rappelle celle du chlore. Il décolore le tournesol et le sulfate d'indigo ; son poids spécifique est de 2,646. L'eau peut en dissoudre cinq ou six fois son volume à la température ordinaire.

Il se décompose à la température de $57° + 0°$, mais en produisant une secousse très-faible et en donnant naissance à du chlore et à de l'acide perchlorique : c'est encore ce dernier acide qui se forme lorsque l'acide chloreux est soumis aux températures les plus élevées.

Enfermé dans un flacon sec et abandonné à la lumière diffuse, il se convertit en acide perchlorique solide, dont les cristaux recouvrent les parois du flacon. Le gaz parfaitement sec, exposé à la lumière la plus vive (celle du matin agit beaucoup plus efficacement que celle du soir),

se convertit en un liquide d'un rouge brun 2 Cl O^7, Cl O^3, si l'on empêche la température du flacon de dépasser +20°, ce qui se réalise très-bien en plongeant le flacon bien bouché dans une grande cloche de verre pleine d'eau. Ce liquide, d'un rouge brun, constitue une nouvelle combinaison de chlore et d'oxygène, qui se dédouble au contact des bases en perchlorate et en chlorite.

Ce liquide est tellement fumant au contact de l'air humide, qu'il suffit d'en verser quelques gouttes dans un appartement fraîchement arrosé pour le rendre entièrement nébuleux ; le phénomène s'accomplit en petit dans un flacon de plusieurs litres. Le liquide rouge 2 Cl O^7, Cl O^3 (acide chloroperchlorique) finit par se transformer en acide perchlorique. L'expérience du flacon nébuleux démontre que certains phénomènes physiques peuvent se lier à des phénomènes chimiques qui n'ont qu'une existence transitoire, et qui passent ainsi inaperçus. Sans la découverte du liquide rouge et de ses propriétés, la production du nuage qui remplit le flacon serait entièrement inexplicable. Le liquide rouge qui donne lieu aux vapeurs se forme peu à peu, et se détruit presque aussitôt.

L'acide chloreux fulmine avec presque tous les corps non métalliques, s'ils sont secs.

L'eau dissout sept à huit fois son volume de gaz acide chloreux ; cette dissolution participe des propriétés du gaz ; elle donne des chlorites avec quelques oxydes métalliques.

L'acide chloreux présente ce caractère essentiel, qu'il n'est pas détruit par l'acide arsénieux, comme les autres composés du même genre.

Il détruit au contraire le sulfate d'indigo. L'acide carbonique le déplace de ses combinaisons.

Il est formé de 59,63 de chlore et de 40,37 d'oxygène.

Préparation. On l'obtient en versant dans un petit ballon un mélange de 1 partie d'acide tartrique, de 4 de chlorate de potasse, et 6 d'acide azotique pesant 1,327, et de 8 d'eau ; on adapte au col de ce ballon un tube qui communique avec un flacon de lavage, dans lequel on obtient l'acide dissous, et d'où l'on peut le retirer gazeux en joignant à ce vase un tube qui se rend dans un autre tube plus large, contenant du chlorure de calcium ; de ce dernier, le gaz est conduit dans un flacon plongeant dans un autre flacon sec et plein d'air, comme pour recueillir le chlore sec et gazeux (voy. pag. 67).

On doit chauffer de manière à ne pas dépasser la température de 45° à 50° +0°. L'opération est terminée quand le mélange se décolore, mais l'acide chloreux est mêlé d'acide carbonique.

Dans cette réaction, comme on le voit, l'hydrogène et le carbone de l'acide tartrique ont désoxygéné l'acide azotique, lequel, à son tour, a désoxygéné l'acide chlorique, et il s'est formé de l'eau et de l'acide carbonique : aussi, quand on désire obtenir l'acide pur et *gazeux*, faut-il employer l'acide arsénieux comme matière désoxydante (acide arsénieux, 15 p.; chlorate, 20 p.; acide azotique, 60 p.; eau, 20 p.).

DE L'ACIDE HYPOCHLORIQUE. $Cl\,O^4$. Équivalent = 843,2.
(OXYDE DE CHLORE du comte de Stadion.)

Cet acide, isolé par M. Millon en 1841, offre une grande analogie de propriétés avec l'acide hypoazotique.

Lorsqu'au lieu de traiter le chlorate de potasse par la méthode du comte Stadion ou par celle de Gay-Lussac, on introduit 100 grammes environ d'acide sulfurique du commerce dans une capsule de platine ou d'argent que l'on refroidit, en la tenant au milieu d'un mélange de glace et de sel marin, et qu'on y projette ensuite peu à peu 15 ou 20 grammes de chlorate de potasse, jusqu'à ce que l'acide ait pris une consistance huileuse très-épaisse, on voit l'acide sulfurique se colorer promptement en jaune, puis en rouge, et s'arrêter à une teinte d'un beau rouge de sang.

Si l'on porte l'acide sulfurique ainsi coloré dans un appareil distillatoire composé d'une cornue munie d'un ballon, et qu'on maintienne le ballon dans un mélange réfrigérant, tandis qu'on place la cornue dans un bain-marie qu'on ne chauffe pas au-dessus de 30°, il distille un liquide rouge, qui est l'acide *hypochlorique*. Tous les procédés de prépation décrits avant les travaux de M. Millon fournissaient cet acide à l'état de gaz mélangé de chlore, d'oxygène et d'acide chloreux.

L'acide hypochlorique liquide entre en ébullition à 20° et fournit le gaz. Dans cet état, il est d'un vert brunâtre ; il répand à l'air des vapeurs, détone violemment à 60°, et se décompose en deux volumes de chlore et quatre d'oxygène ; cette décomposition est accompagnée de lumière : on prévoit déjà que la préparation de cet acide est excessivement dangereuse, et qu'elle exige les plus grandes précautions. Il se comporte avec les autres corps comme les acides chloreux et chlorique ; par la chaleur il se dédouble en acides chloreux et chlorique ; il ne se forme pas la moindre trace de chlorure, comme on l'avait toujours prétendu, lorsqu'on agissait sur un produit impur. Il détone de même avec tous les corps simples qui ne sont pas métalliques. Il ne donne pas d'*hypochlorates* avec les bases; on n'obtient que des *chlorates* et

des *chlorites*; sa composition est donc analogue à celle de l'acide hypoazotique.

$$\underset{\text{A. hypochlorique.}}{2\,Cl\,O^4}\ ,\ \underset{\text{Potasse.}}{2\,KO} = \underset{\text{Chlorate de pot.}}{KO\,Cl\,O^5}\ ,\ \underset{\text{Chlorite de pot.}}{KO\,Cl\,O^3}$$

Il est formé de 52,56 de chlore et de 47,44 d'oxygène.

DE L'ACIDE CHLORIQUE. $Cl\,O^5$. Équivalent = 943,2.

L'*acide chlorique* a été découvert par Gay-Lussac en 1814; il ne se trouve jamais dans la nature, mais il fait partie constituante des *chlorates,* sels préparés par l'art, et connus pendant longtemps sous le nom de *muriates suroxygénés.*

L'acide chlorique obtenu en 1831 par Sérullas est liquide, *jaunâtre,* d'une *odeur* particulière, et n'a pas l'aspect huileux; il diffère par conséquent de celui qu'avait décrit Gay-Lussac, et qui est incolore, inodore et oléagineux. Il rougit d'abord le tournesol et le décolore très-promptement. Par une douce chaleur, on peut le concentrer sans qu'il se décompose sensiblement et sans qu'il se volatilise; chauffé plus fortement, il se décompose en acide chloreux qui se dégage, et en acide *perchlorique,* qui distille sous forme d'un liquide incolore, dense, adhérent aux parois de la cornue, tant qu'on ne le chauffe pas assez pour le faire couler dans le récipient. Il est évident que dans cette expérience une partie de l'oxygène de l'acide chlorique décomposé s'est portée sur la portion d'acide non décomposé qu'il a transformé en acide *perchlorique.*

$$\underset{\text{Acide chlorique.}}{2\,Cl\,O^5} = \underset{\text{Acide chloreux.}}{Cl\,O^3}\ ,\ \underset{\text{Acide perchlorique.}}{Cl\,O^7}$$

La lumière n'altère pas l'acide chlorique. Il ne paraît pas éprouver de changement à l'*air.* L'*iode* s'empare de son oxygène pour former de l'acide iodique, et il se dégage du chlore. Le *chlore* et le *brome* n'exercent aucune action sur lui.

Caractères distinctifs. 1° L'acide *sulfureux* le décompose, même à froid, lui enlève son oxygène, et il se forme de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique.

$$\underset{\text{A. sulfureux.}}{6\,SO^2}\ ,\ \underset{\text{A. chlorique.}}{Cl\,O^5\,HO} = \underset{\text{A. sulfurique.}}{6\,SO^3}\ ,\ \underset{\text{A. chlorhydrique.}}{H\,Cl}$$

2° Il ne précipite pas les sels d'argent. 3° Un papier brouillard sec, plié en plusieurs doubles, qu'on plonge dans cet acide et qu'on retire, s'enflamme vivement, et il se développe une odeur forte, analogue à celle de l'acide azotique. 4° S'il est concentré et qu'on le verse sur de l'alcool à 40 degrés contenu dans un verre à pied, il y a ébullition, dégagement de chlore, et formation d'acide acétique; s'il y a très-peu d'alcool et beaucoup d'acide, l'action est très-violente, et il y a inflammation. Il est formé de 47 de chlore et de 53 d'oxygène.

Extraction. Sérullas obtenait l'acide chlorique en décomposant une dissolution chaude de chlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, qui précipite la base et laisse l'acide chlorique mêlé avec l'excès d'acide hydrofluosilicique; on sature par l'eau de baryte, qui forme avec ce dernier acide un sel insoluble, et avec l'acide chlorique du chlorate soluble: on décompose le chlorate de baryte par l'acide sulfurique étendu d'eau; il ne reste plus qu'à concentrer à une douce chaleur l'acide chlorique, en arrêtant l'évaporation au moment où la liqueur commence à jaunir.

DE L'ACIDE PERCHLORIQUE $Cl\ O^7$. Équivalent = 1143,2.

Il est solide, *anhydre*, très-acide, rougissant le tournesol sans détruire sa couleur, inodore, volatil à 140°, se décomposant au rouge vif en chlore et en oxygène, et très-soluble dans l'eau. L'acide *hydraté* peut être concentré par la chaleur jusqu'à ce qu'il ait acquis la densité de 1,65, celle de l'eau étant 1. S'il bout dans un tube, et qu'on présente à sa vapeur, près de l'orifice, du papier sec, celui-ci s'enflamme vivement; mais il ne s'enflamme pas lorsque l'acide est liquide et froid, comme le fait l'acide chlorique; cependant le papier ainsi trempé, mis en contact avec un charbon incandescent, lance de vives étincelles avec un violent pétillement et souvent avec détonation. Quand l'acide perchlorique est concentré, il répand quelques vapeurs à l'air et en attire promptement l'humidité.

L'acide *sulfureux* n'exerce aucune action sur lui, ce qui le distingue encore de l'acide chlorique. Si on le distille avec cinq fois son volume d'acide sulfurique concentré, il peut être obtenu cristallisé; cependant l'acide sulfurique le décompose en partie en chlore et en oxygène, surtout par l'action de la chaleur. Il forme avec les oxydes métalliques des *perchlorates*, qui jouissent de propriétés qui ne permettent pas de les confondre avec les chlorates.

Caractères distinctifs. Son action sur l'acide sulfureux, sur la potasse

et la soude, et sur le papier sec. Il est formé de 38,77 de chlore et de 61,23 d'oxygène.

L'acide perchlorique peut servir à distinguer la soude de la potasse et leurs sels, et même à séparer ces deux bases l'une de l'autre ; en effet, il forme avec la soude un sel déliquescent, très-soluble dans l'alcool, tandis qu'il fournit avec la potasse un sel très-peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Préparation. On introduit dans une cornue 500 p. de perchlorate de potasse pur, 1,000 p. d'acide sulfurique contenant un dixième de son poids d'eau et exempt d'acide azotique. On adapte à la cornue une allonge munie d'un long tube qui se rend dans un récipient tubulé entouré d'eau froide; on évite de luter l'appareil avec des matières organiques; on chauffe lentement à 150° et de manière à ne pas faire bouillir. L'acide perchlorique distille dans le ballon; mais comme il contient un peu de chlore et d'acide sulfurique, on le purifie en le traitant successivement par le sulfate d'argent et par le carbonate de baryte hydraté. (Nativelle, *Journal de pharmacie,* année 1842.) Quant au *perchlorate* de potasse, on l'obtient en chauffant dans une cornue, *jusqu'à un certain point,* le chlorate: si la température dépassait 400°, il ne resterait que du chlorure de potassium dans la cornue (voy. *Extraction de l'oxygène,* p. 38); si, au contraire, on chauffe seulement jusqu'à ce que le sel, auparavant fondu et fluide, ait acquis une consistance pâteuse, il reste dans la cornue un mélange de *perchlorate* de potasse et de chlorure de potassium. En traitant ce mélange par une petite quantité d'eau *froide,* on dissout le chlorure, sans toucher sensiblement au perchlorate : on dissout alors celui-ci dans l'eau bouillante, et on le fait cristalliser.

DE L'ACIDE CHLOROCHLORIQUE. $2\,Cl\,O^5,\ Cl\,O^3$.

Il est gazeux, susceptible d'être liquéfié dans un mélange réfrigérant. Il bout à 32° et détone à 70°. On l'obtient en traitant le chlorate de potasse par l'acide chlorhydrique.

DE L'ACIDE CHLOROPERCHLORIQUE. $2\,Cl\,O^7,\ Cl\,O^5$.

Lorsqu'on expose à la lumière de l'acide chloreux humide, il se forme un liquide rouge, qui est l'acide chloroperchlorique.

Je terminerai en disant que presque toutes les combinaisons oxygénées du chlore peuvent se représenter par la réunion de l'acide chloreux à l'acide perchlorique. Ainsi :

$Cl\ O^3$	. . . .	Acide chloreux.
$Cl\ O^7$	. . . .	Acide perchlorique.
$Cl\ O^3,\ Cl\ O^7$	$= 2\ Cl\ O^5$	Acide chlorique.
$2\ Cl\ O^3,\ Cl\ O^7$	$= Cl^3\ O^{13}$	Acide chlorochlorique.
$3\ Cl\ O^3,\ Cl\ O^7$	$= 4\ Cl\ O^4$	Acide hypochlorique.
$Cl\ O^3,\ 2\ Cl\ O^7$	$= Cl^3\ O^{17}$	Acide chloroperchlorique.

(Millon, *Ann. de chimie*, t. VII; 1843.)

DE L'ACIDE BROMIQUE. Br O^5. **Équivalent** = 1478,30.

L'acide bromique, découvert par M. Balard, n'existe point dans la nature. Il est sous forme d'un liquide à peine odorant, d'une saveur trèsacide, nullement caustique. Il rougit d'abord le papier de tournesol, puis le décolore. Chauffé, il se vaporise en partie, tandis qu'une autre portion se décompose en brome et en oxygène.

Caractères distinctifs. 1° Les acides iodhydrique, chlorhydrique, sulfhydrique, et ceux qui ne sont pas saturés d'oxygène, le décomposent, s'emparent de l'oxygène qui entre dans sa composition et séparent le brome. 2° L'acide bromique précipite en blanc l'azotate d'argent et les dissolutions concentrées de plomb. 3° Mis en contact avec de l'alcool à 40 degrés, il se colore; le mélange s'échauffe, bout; il se dégage des vapeurs de brome et d'éther acétique; il ne se forme point d'acide carbonique. (Sérullas.)

Il est composé de 66,17 de brome et de 33,83 d'oxygène.

Préparation. On traite le chlorure de brome par l'eau de baryte; la baryte est décomposée, et l'on obtient du bromate de baryte peu soluble et du chlorure de baryum beaucoup plus soluble. On décante pour séparer le bromate de baryte, que l'on décompose par l'acide sulfurique affaibli; il se forme du sulfate de baryte insoluble et de l'acide bromique qui reste en dissolution.

On peut également décomposer le bromate de potasse par l'acide hydrofluosilicique, comme je l'ai dit en parlant de l'acide chlorique (voyez page 176).

Il existerait, suivant M. Balard, un acide *hypobromeux* correspondant à l'acide hypochloreux, et qui, comme ce dernier, serait le résultat de l'action du brome sur un excès de dissolution affaiblie de potasse.

DES COMPOSÉS D'IODE ET D'OXYGÈNE.

Ils sont au nombre de trois :

L'acide hypoiodique. . . = IO^4
L'acide iodique. . . . . = IO^5
L'acide heptaiodique. . . = IO^7

DE L'ACIDE HYPOIODIQUE.

Lorsqu'on combine l'acide sulfurique avec l'acide iodique, et que l'on chauffe le composé, il se produit de l'acide hypoiodique, IO^4, qui est sans intérêt, en même temps qu'il paraît se former une combinaison d'acide hypoiodique et d'un acide iodeux dont l'existence n'est pas encore bien démontrée $= 4\ IO^4,\ IO^3$.

DE L'ACIDE IODIQUE. IO^5. Équivalent = 2078,20.

L'acide *iodique* est constamment le produit de l'art. Il est sous forme de croûtes cristallisées, blanches ; il est plus pesant que l'acide sulfurique, et doué d'une odeur particulière, à travers laquelle on ne peut méconnaître celle de l'iode ; à la vérité, cette odeur n'est bien manifeste qu'au moment où l'on ouvre les flacons où il est resté enfermé ; sa saveur est fort aigre et astringente ; il rougit d'abord les couleurs bleues végétales et les détruit ensuite.

Si on élève sa *température* jusqu'à 400° environ, il se décompose entièrement et se transforme en *iode* et en gaz *oxygène*.

Chauffé avec du *charbon* ou du *soufre*, il est décomposé, cède son oxygène à ces corps simples, et il se produit une détonation. L'acide *borique* se dissout, à l'aide de la chaleur, dans la dissolution de cet acide.

L'acide *sulfureux*, versé dans la dissolution d'acide iodique, le décompose, lui enlève son oxygène, et en sépare instantanément de l'iode.

L'acide iodique peut être hydraté ou anhydre.—*Hydraté par un* équivalent d'eau IO^5, HO. Il est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 35 degrés de l'aréomètre; il perd $\frac{2}{3}$ d'équivalent d'eau à 130° + 0, ou bien à une température longtemps continuée de 30° à 40° dans une atmosphère sèche. *Hydraté par* $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau $3\ IO^5$, HO. Il est soluble dans l'eau, qui le transforme aussitôt en IO^5, HO ; mais il est insoluble dans l'alcool. On l'obtient soit par l'action d'une chaleur convenable, soit par l'action de l'alcool absolu sur IO^5, HO.

L'acide iodique est sans usages. Il a été découvert en 1814 par Gay-

Lussac, mais ce savant ne l'avait obtenu qu'à l'état liquide et combiné avec un peu d'acide sulfurique. H. Davy a décrit le premier l'acide iodique privé d'eau.

Acide anhydre IO^5. On le forme en chauffant l'un ou l'autre des deux acides précédents jusqu'à 170° + 0° (Millon).

Caractères distinctifs. 1° Il donne de l'oxygène et de l'iode à 400°, 2° l'acide sulfureux en sépare de l'iode.

Il est formé de 75,94 d'iode et de 24,06 d'oxygène.

On introduit dans un ballon de verre 80 grammes d'iode pur, 75 gr. de chlorate de potasse, 1 gramme d'acide azotique, et 400 grammes d'eau. On porte le liquide à l'ébullition, et l'on retire le ballon du feu dès que le chlore commence à se dégager abondamment; pendant cette réaction, l'iode a été complétement converti en acide iodique. On verse dans la dissolution 90 grammes d'azotate de baryte dissous dans l'eau; il se dépose aussitôt de l'iodate de baryte qu'on lave parfaitement; on fait bouillir ce sel pendant une demi-heure avec 40 grammes d'acide sulfurique additionné de 150 grammes d'eau; on filtre, on évapore, et l'acide iodique séparé de l'iodate par l'acide sulfurique *cristallise* par le refroidissement. Cet acide ne cristallise que parce qu'il retient un peu d'acide sulfurique; on le débarrasse de cet acide en le faisant bouillir avec un peu d'iodate de baryte; mais alors l'acide iodique se trouve contenir un peu d'acide azotique, provenant de l'azotate de baryte employé. Il faut évaporer l'acide iodique jusqu'à siccité, le pulvériser et le chauffer pendant quelques heures, tant qu'il répand des vapeurs blanches; toutefois on doit éviter de le décomposer. On le redissout ensuite et on le concentre de nouveau; dans cet état, il ne cristallise plus. (Millon, *Annales de chimie*, tome IX, année 1843.)

DE L'ACIDE PÉRIODIQUE (HEPTAIODIQUE). IO^7. **Équivalent** = 2278,20.

L'acide periodique, découvert en 1833 par MM. Ammermuller et Magnus, est le produit de l'art.

Il est sous forme de prismes rhomboïdaux obliques, incolores, déliquescents dans un air humide, solubles dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Chauffé à l'air sec dans un bain d'acide sulfurique, il fond à 130°; à 160° il perd son eau de cristallisation.

Caractères distinctifs. 1° A 190° cent., il fournit de l'oxygène gazeux et de l'acide iodique, lequel se décompose à son tour en oxygène et en iode si la température est élevée jusqu'à 400°. 2° L'acide chlorhydrique

le transforme en acide iodique; il se dégage du *chlore*, et il y a formation d'eau; d'où il suit qu'une partie de l'oxygène de l'acide periodique s'est unie à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique. 3° Il donne avec la soude un sel basique à peine soluble dans l'eau.

Il est formé de 69,27 d'iode et de 30,73 d'oxygène.

Préparation. On traite l'*heptaiodate orangé d'argent neutre et anhydre* par de l'eau à la température ordinaire, qui décompose le sel en acide heptaiodique qui reste dissous, et en sous-heptaiodate d'argent jaune-paille insoluble; on filtre et on fait évaporer la liqueur. Pour obtenir l'*heptaiodate d'argent*, on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution bouillante d'iodate de soude mêlée de carbonate de soude, et on laisse refroidirla liqueur; il se dépose des houppes soyeuses d'heptaiodate de soude. On dissout ce sel dans l'acide azotique, et on le décompose par l'azotate d'argent, qui en précipite de l'heptaiodate d'argent très-peu soluble. On dissout le précipité dans l'acide azotique bouillant, et par le refroidissement de la liqueur, l'heptaiodate d'argent se dépose de nouveau.

DES COMPOSÉS DE PHOSPHORE ET D'OXYGÈNE.

Ces composés sont :

L'oxyde jaune de phosphore. .	=	$Ph^2\ O$
L'acide hypophosphoreux. . .	=	$Ph\ O$
L'acide phosphoreux.	=	$Ph\ O^3$
L'acide hypophosphorique. . .	=	$Ph^3\ O^{13} = Ph\ O^3,\ 2\ Ph\ O^5$
L'acide phosphorique.	=	$Ph\ O^5$

DE L'OXYDE DE PHOSPHORE. $Ph^2\ O$. Équivalent = 900.

On ne connaît qu'un oxyde de phosphore. Il est tantôt *jaune*, tantôt *rouge;* mais ce ne sont là que des modifications isomériques du même corps. L'oxyde *jaune* est *anhydre* ou *hydraté*.

Anhydre. Il est pulvérulent, d'un jaune-serin, inodore et insipide, plus pesant que l'eau, insoluble dans ce liquide, dans l'alcool, l'éther et les huiles fixes ou essentielles. Il n'est pas lumineux dans l'obscurité, même lorsqu'on le frotte. Il ne s'enflamme au contact de l'air qu'à une température voisine du rouge obscur; il passe alors à l'état d'acide phosphorique; chauffé à 300°, il se transforme en oxyde rouge. Les acides azotique et hypoazotique l'enflamment au contraire subitement

et le convertissent en acide phosphorique, ce qui tient sans doute à sa grande division. Il s'enflamme tout à coup dans le chlore gazeux, et il se produit de l'acide phosphorique et du perchlorure de phosphore. Le soufre ne le décompose que vers la température à laquelle il fond, et sans détonation. Il absorbe environ cinq pour cent de son poids d'ammoniaque. Il se dissout dans la potasse.

L'oxyde jaune *hydraté* = $Ph^2O, 2HO$, se déshydrate très-facilement, perd son eau même dans le vide; il rougit faiblement la teinture de tournesol, et se dissout sensiblement dans l'eau.

Préparation. On l'obtient pur en faisant réagir sur le chlorure de phosphore du phosphore en morceaux; on chauffe, et il se produit, par l'action de l'oxygène, de l'acide hypophosphorique et un composé d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphore; on traite par l'eau à 80° c.; l'acide se dissout, et l'oxyde insoluble peut être séparé par le filtre.

Oxyde rouge. — Il a la couleur du minium; il ne luit pas dans l'obscurité et ne se décompose qu'à la température rouge; il se transforme alors en acide phosphorique et en phosphore, $5 Ph^2O = PhO^5, Ph^9$. Il ne se dissout pas dans la potasse. Pour l'obtenir, on fait brûler du phosphore sous l'eau, à l'aide de l'air atmosphérique; mais comme il contient toujours un excès de phosphore, on le débarrasse de celui-ci en le traitant soit par l'huile de naphte, soit par le sulfure de carbone, qui dissolvent le phosphore sans attaquer l'oxyde rouge.

DE L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX. $PhO, 3HO$. Équiv. = 500.

Cet acide a été découvert par Dulong en 1816; il est constamment le produit de l'art. A l'état d'*hydrate*, lorsqu'il est concentré, il est sous forme d'un liquide visqueux, incristallisable, rougissant fortement la teinture de tournesol.

Caractères distinctifs. 1° Si on chauffe l'acide hypophosphoreux avec le contact de l'air, après quelques minutes d'ébullition on aperçoit à l'extrémité du goulot une flamme phosphorescente d'un blanc jaunâtre, produite par du phosphure d'hydrogène mêlé de vapeurs de phosphure d'hydrogène liquide; il reste au fond de la fiole de l'acide phosphorique; d'où il suit que l'eau a été décomposée. 2° Il forme avec les *oxydes métalliques des sels excessivement solubles.* 3° Il décolore le sulfate rouge de manganèse, en s'emparant de l'excès d'oxygène de l'oxyde, surtout lorsqu'on élève un peu la température. 4° Il précipite l'azotate d'argent en noir. 5° Chauffé avec de l'acide sulfurique, il lui enlève

de l'oxygène et le transforme en acide sulfureux; il se dépose du soufre, tandis que dans les mêmes circonstances l'acide phosphoreux ne donne point de dépôt de soufre.

Lorsqu'il se combine aux bases, celles-ci ne déplacent qu'un équivalent d'eau, en sorte que les hypophosphites ont pour composition générale MO, PhO, $2HO$.

Composition. D'après Wurtz, cet acide serait composé d'un radical formé de 2 équivalents de phosphore, de 4 d'hydrogène, et de 3 équivalents d'oxygène, H^4, Ph^2, O^3. M. Rose combat cette manière de voir, et donne pour composition à l'acide hypophosphoreux PhO. (*Annales de chimie et de phys.*, 1843.) Quoi qu'il en soit, il contient en poids 80 de phosphore et 20 d'oxygène.

Préparation. On met dans de l'eau du phosphure de baryum pulvérisé (composé de phosphore et de baryum), et l'on obtient du phosphate de baryte *insoluble*, de l'hypophosphite *soluble*, et du phosphure d'hydrogène gazeux. Il est évident que l'eau est décomposée; l'oxygène forme avec le phosphore deux acides et de la baryte avec le baryum, tandis que l'hydrogène se dégage à l'état de phosphure d'hydrogène gazeux; on filtre la liqueur, qui ne contient que l'hypophosphite de baryte, et on y verse de l'acide sulfurique étendu d'eau; la baryte est précipitée à l'état de sulfate, et l'acide hypophosphoreux reste en dissolution : on le concentre par l'évaporation.

DE L'ACIDE PHOSPHOREUX. PhO^5. **Équivalent** = 700.

Acide phosphoreux anhydre. Il est blanc, solide et volatil; il absorbe rapidement l'oxygène et passe à l'état d'acide phosphorique. Une température peu élevée suffit pour l'enflammer. Il est soluble dans l'eau.

Acide phosphoreux hydraté = PHO^3, $3HO$. Il est incolore, inodore, très-sapide, fortement acide, et cristallisable en parallélipipèdes transparents. A l'air il s'oxyde très-lentement et passe à l'état d'acide phosphorique : ce phénomène a lieu plus promptement si l'acide est étendu de beaucoup d'eau. Il est soluble dans ce liquide.

Caractères distinctifs. 1° La chaleur agit sur lui comme sur l'acide hypophosphoreux; 2° il décolore le sulfate roug[illegible]e manganèse, surtout à chaud; 3° il précipite l'azotate d'argent en ro[illegible] qui passe bientôt au noir. 4° Il forme avec les oxydes métalliques des phosphites, sels particuliers distincts des phosphates et des [illegible]pophosphites, et qui ne sont pas tous solubles : ai[illegible]'on le verse dans l'eau de baryte, il produit un précipit[illegible]osphite de baryte, ce qui le distingue de

l'acide hypophosphoreux *pur*. 5° Il ne donne point de soufre quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on le combine aux bases, il produit des sels qui retiennent tous un équivalent d'eau, d'où il suit que deux équivalents seulement sur trois peuvent être chassés par les bases (Wurtz).

Il est sans usages.

Il est formé de 57,14 de phosphore et de 42,86 d'oxygène.

Préparation de l'acide anhydre. On chauffe légèrement du phosphore dans un tube de verre effilé, où l'on fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, de manière que l'oxygène ne soit jamais en excès; l'acide phosphoreux vient se condenser dans la partie froide du tube. Pour obtenir l'acide phosphoreux *hydraté*, on prend du protochlorure de phosphore (voy. page 79), on le met dans l'eau, et il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux; d'où il suit que l'eau est décomposée; l'oxygène se porte sur le phosphore, et l'hydrogène s'unit au chlore : on fait évaporer le mélange jusqu'en consistance sirupeuse, puis on place la liqueur sous le récipient de la machine pneumatique; tout l'acide chlorhydrique se dégage, et l'acide phosphoreux reste pur; souvent même il est cristallisé, et alors il peut être représenté par PHO^3, 3 HO.

$$\underbrace{Ph\ Cl^3}_{\text{Protochlor. de phosphore.}} + \underbrace{3\ HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\ HCl}_{\text{A. chlorhydrique.}} + \underbrace{Ph\ O^3}_{\text{A. phosphoreux.}}$$

M. Droguet a proposé de faire arriver un courant de chlore gazeux dans un long tube rempli d'eau distillée, dont le cinquième inférieur est occupé par du phosphore (*Journ. de chimie médicale,* mai 1828); mais en agissant ainsi, on court risque, pour peu que le chlore soit en excès, de transformer l'acide phosphoreux en acide phosphorique.

DE L'ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE. $Ph\ O^3$, $2\ Ph\ O^5$.

L'acide désigné sous les noms d'acide hypophosphorique ou phosphatique peut être considéré comme une combinaison de deux équivalents d'acide phosphorique et d'un équivalent d'acide phosphoreux; car, mis en contact avec les bases, il donne pour produit des phosphates et des phosphites. On le prépare en introduisant dans un certain nombre de petits tubes de verre de petits cylindres de phosphore placés dans un entonnoir, supporté lui-même par un flacon, et recouvert d'une cloche mal fermée, afin de permettre à l'air hum[illegible]ir se renouveler avec facilité. Peu à peu le phosphore brûle; il [illegible] des phosphoreux

et phosphorique qui, combinés avec une certaine quantité d'eau, coulent sous forme d'un sirop dans l'intérieur du flacon placé sous l'entonnoir.

DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE. Ph O^5. **Équivalent** = 900.

L'acide phosphorique n'a jamais été trouvé pur dans la nature; il y existe souvent combiné avec des oxydes métalliques, par exemple dans les phosphates de chaux, de plomb, etc., dans les os. Il est *anhydre* ou *hydraté;* mais selon les quantités d'eau qu'il contient, il offre des propriétés très-remarquables.

Acide anhydre. Lorsqu'on veut l'obtenir *anhydre,* il suffit de porter le phosphore à une température rouge sur un des points de sa surface, au contact de l'oxygène sec ou de l'air également sec, pour qu'il absorbe de suite la plus grande quantité d'oxygène qu'il puisse prendre. Pour cela on introduit un fragment de phosphore desséché dans une soucoupe de porcelaine que l'on place sous une cloche disposée sur la cuve à mercure et renfermant de l'air ou de l'oxygène desséché à l'aide d'un morceau de chaux vive. On enflamme le phosphore, et aussitôt des vapeurs blanches d'acide phosphorique viennent tapisser les parois de la cloche sous forme d'une neige légère, d'une grande blancheur. Il se produit en outre une lumière très-vive et une haute température.

Ainsi préparé, cet acide est très-avide d'eau; car il tombe presque instantanément en *deliquium* à l'air, et si on le projette par petites parties dans ce liquide, il fait entendre le même bruit que produirait un fer rouge que l'on y plongerait; on tire même souvent parti, dans les laboratoires, de cette avidité pour l'eau pour dessécher des corps qui ne pourraient l'être par un autre moyen. Il se volatilise à une température blanche sans se décomposer. Le charbon lui enlève son oxygène à une température élevée (voy. p. 187). Il est assez énergique pour déplacer l'acide sulfurique de ses combinaisons à une température élevée. Lorsqu'on le chauffe avec l'acide sulfurique monohydraté, il le déshydrate et donne de l'acide sulfurique anhydre.

Dissous dans l'eau, il constitue l'acide hydraté, susceptible de cristalliser si on l'évapore, et de former l'acide trihydraté Ph O^5, 3 HO.

Généralités sur les acides hydratés. L'acide phosphorique hydraté ne contient pas toujours la même quantité d'eau; combiné avec trois équivalents de ce liquide, il constitue l'acide phosphorique le plus anciennement connu = Ph O^5 3 HO; avec deux équivalents, il forme l'acide pyrophosphorique = Ph O^5, 2 HO; enfin, s'il ne contient qu'un équivalent

d'eau, il est désigné sous le nom d'acide métaphosphorique $= Ph O^5, HO$.

Ces acides sont caractérisés par des capacités de saturation différentes et proportionnelles à l'eau qu'ils renferment, ainsi ils produisent avec les bases les séries salines suivantes :

L'acide trihydraté. . .	$MO^3, Ph O^5$	=	métal avec 3 équivalents d'oxygène.
L'acide bihydraté. . .	$MO^2, Ph O^5$	=	id. avec 2 id.
L'acide monohydraté.	$MO, Ph O^5$	=	id. avec 1 id.

Ils ont une grande tendance à prendre autant d'équivalents de base qu'ils contiennent d'équivalents d'eau; cependant ces bases peuvent être remplacées en partie par de l'eau, qui paraît remplir, dans les sels, le même rôle qu'un oxyde métallique; ainsi les phosphates et les pyrophosphates peuvent être représentés par les formules suivantes (Graham et Liebig) :

Phosphates $\begin{cases} Ph O^5 MO^3 \\ Ph O^5 MO^2, HO \\ Ph O^5 MO, 2 HO \end{cases}$ Pyrophosphates $\begin{cases} Ph O^5 MO^2 \\ Ph O^5 MO, HO \end{cases}$

Ainsi le phosphate d'argent, qui est anhydre, contient trois équivalents d'oxyde, tout comme l'acide phosphorique renferme trois équivalents d'eau ; le phosphate de soude contient deux équivalents de soude et un équivalent d'eau, ce qui représente trois équivalents de base (l'eau étant considérée comme base). Les pyrophosphates ne renferment que deux équivalents de base, et les métaphosphates un seul, tout comme les acides pyrophosphorique et métaphosphorique ne contiennent, le premier que deux équivalents d'eau, et le dernier qu'un seul.

Acide phosphorique trihydraté. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, transparents, incolores, inodores, très-sapides, rougissant fortement le tournesol. Calciné dans un creuset de platine, il fond, se *vitrifie,* perd deux équivalents d'eau, et se trouve réduit à l'état d'acide métaphosphorique $= Ph O^5, HO$, contenant 11,2 pour cent d'eau. Ce verre peut absorber deux équivalents d'eau, et passer à l'état d'acide *trihydraté ;* si l'on emploie moins d'eau, et qu'il n'en prenne qu'un équivalent, il se trouve changé en acide bihydraté (acide *pyrophosphorique*).

L'*acide trihydraté* se volatilise à une température plus élevée, même dans des cornues de grès, d'après Javal.

Lorsqu'on l'humecte légèrement, et qu'on le soumet à l'action de la pile *électrique,* il est décomposé en oxygène et en phosphore, qui se rendent, le premier au pôle positif, et le dernier au pôle négatif.

Le gaz *oxygène,* le *soufre,* le *sélénium,* le *chlore,* le *brome,* l'*iode,* le *phosphore* et l'*azote,* n'exercent aucune action sur lui.

Le *charbon* lui enlève son oxygène à une température élevée, et il en résulte du gaz acide carbonique, du gaz oxyde de carbone, du carbure et du phosphure d'hydrogène, ainsi que du *phosphore*, qui s'enflamme comme je l'ai dit en parlant de la préparation du phosphore; d'où il suit qu'il y a de l'eau décomposée. Une portion du phosphore mis à nu attaque le platine du creuset dans lequel on fait l'expérience et donne du phosphure de platine; il y a toutefois une portion d'acide phosphorique qui échappe à l'action du charbon et qui se volatilise.

Si l'on fait passer du gaz *hydrogène* à travers un tuyau de porcelaine incandescent contenant de l'acide phosphorique, celui-ci est décomposé; il se forme de l'eau, du phosphure d'hydrogène, et il y a du phosphore mis à nu.

Exposé à l'*air* atmosphérique, l'acide phosphorique floconneux et celui qui a été vitrifié attirent rapidement l'humidité et deviennent liquides s'ils sont purs; il n'en est pas de même lorsque l'acide vitrifié renferme de la chaux; dans ce cas, il absorbe lentement l'humidité.

Une partie d'eau peut dissoudre 4 à 5 parties d'acide phosphorique, qui porte alors le nom d'*acide liquide;* cette dissolution, si elle est concentrée et soumise à l'influence du froid, peut cristalliser en prismes rhomboïdaux. Il est également soluble dans l'alcool. Les *oxydes* et les *acides* étudiés précédemment n'exercent sur lui aucune action chimique.

Caractères distinctifs. 1° Il est décomposé par le charbon, et donne du phosphore. 2° Si on verse dans l'eau de chaux une goutte d'acide phosphorique liquide, il se produit du phosphate de chaux blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans une petite quantité du même acide. 3° Il ne précipite pas l'azotate d'argent. Uni à la soude ou à la potasse, il précipite ce sel en jaune; mais le précipité, qui est du phosphate d'argent, serait du pyrophosphate *blanc*, si l'acide avait été récemment calciné. Dans cette expérience, le phosphate de soude $= Na\,O^2, Ph\,O^5, HO$ perd l'équivalent d'eau et passe à l'état de pyrophosphate $= Na\,O^2, Ph\,O^5$. 4° Quand il n'a pas été calciné, loin de précipiter l'albumine, il dissout celle qui a été coagulée; tandis que, lorsqu'il a été chauffé et ramené à l'état d'acide *métaphosphorique*, il la précipite avec tant d'affinité qu'il devient le meilleur réactif de ce corps. 5° Si l'on verse du molybdate d'ammoniaque en excès sur la dissolution d'un phosphate soluble, et que l'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou azotique jusqu'à ce que l'acide molybdique précipité soit redissous, la liqueur jaunit et laisse déposer bientôt après un précipité jaune, *modification particulière* de l'acide *molybdique;* ce précipité, soluble dans l'ammoniaque et même dans un

excès de phosphate, ne se produit qu'en présence de l'acide phosphorique.

L'acide phosphorique est formé de 44,44 de phosphore et de 55,56 d'oxygène.

Usages. On emploie quelquefois l'acide phosphorique dans l'analyse des pierres gemmes. Il a été administré dans la carie vénérienne, dans la phthisie pulmonaire, et dans les cas d'épuisement par l'abus des plaisirs vénériens; mais il faut de nouvelles et nombreuses observations pour adopter l'opinion de Lentin, qui le regardait comme un excellent médicament dans ces maladies; on en donne 20 à 25 gouttes par jour dans un verre d'eau sucrée.

Préparation. 1° On transforme le phosphore en acide phosphorique au moyen de l'acide azotique étendu d'eau; pour cela on introduit dans une cornue de verre à laquelle on adapte un récipient bitubulé une partie de phosphore coupé en petits fragments, et 6 parties d'acide à 20 degrés de l'aréomètre de Baumé; l'une des tubulures est fermée avec un bouchon percé d'un trou dans lequel passe un tube de verre droit qui donne issue au gaz; l'autre reçoit le col de la cornue; on met quelques charbons rouges sous la cornue, et l'on ne tarde pas à observer que l'acide azotique est décomposé; son oxygène se porte sur le phosphore, et il se dégage du gaz bioxyde d'azote ou du gaz azote; on ajoute des charbons incandescents si l'opération se ralentit, on en retire au contraire si elle marche avec trop de rapidité. Aussitôt que le phosphore a disparu et que la liqueur a acquis la consistance sirupeuse, on la verse dans un creuset de platine et on la chauffe jusqu'au rouge brun pour en dégager tout l'acide azotique. L'acide phosphorique ainsi obtenu renferme toujours, d'après Barruel, de l'acide silicique qu'il a enlevé au verre, et il en contiendrait beaucoup plus si, vers la fin de l'opération, on n'eût pas substitué le vase de platine à la cornue de verre. 2° On décompose le phosphate de baryte par de l'acide sulfurique faible, en proportion telle qu'il enlève toute la baryte; il se produit du sulfate de baryte insoluble, et l'acide phosphorique reste en dissolution. 3° On peut encore obtenir cet acide en traitant les os calcinés par l'acide sulfurique. (Voy. *Phosphate de chaux.*)

DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE. $PhO^5, 2HO$.

Il est vitreux et cristallisable. Sa dissolution aqueuse se transforme, au bout d'un certain temps, en acide phosphorique trihydraté $PhO^5, 3HO$; elle ne précipite ni l'albumine ni les sels de baryte; les pyrophosphates

précipitent les sels d'argent en blanc. Il présente, d'après Rose, deux modifications *isomériques*.

Préparation. On calcine le phosphate de soude pour le transformer en pyrophosphate; on traite la dissolution aqueuse de celui-ci par l'acétate de plomb, qui donne du pyrophosphate de plomb insoluble, lequel, après avoir été lavé, est décomposé par l'acide sulfhydrique en acide pyrophosphorique, en eau et en sulfure de plomb.

DE L'ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE. PhO^5, HO.

Il est vitreux, incristallisable; il s'hydrate peu à peu au contact de l'eau, et passe d'abord à l'état d'acide pyrophosphorique, puis d'acide phosphorique. Il précipite l'albumine, les sels de baryte et les sels d'argent. On l'obtient soit en calcinant fortement l'acide trihydraté ou le phosphate d'ammoniaque, soit en décomposant par l'acide sulfhydrique le métaphosphate de plomb. Il offre, d'après Rose, trois états *isomériques*.

Résumé sur les trois acides PhO^5.

Si l'on prend l'acide anhydre, et qu'on lui donne un équivalent d'eau, on le transforme en acide métaphosphorique PhO^5, HO; si on lui en donne deux, il devient acide pyrophosphorique $= PhO^5, 2\,HO$; enfin, si on lui en fait prendre trois, il passe à l'état d'acide phosphorique $= PhO^5, 3\,HO$.

Si l'on calcine l'acide trihydraté cristallisé, et qu'on lui fasse perdre un équivalent d'eau, il devient acide pyrophosphorique $= PhO^5, 2\,HO$; si on lui en fait perdre deux, il se transforme en acide métaphosphorique $= PhO^5, HO$.

$PhO^5, 3\,HO$, ne précipite pas l'azotate d'argent; uni à une base, il précipite cet azotate en jaune; il ne trouble pas l'albumine.

$PhO^5, 2\,HO$, uni à une base, précipite l'azotate d'argent en blanc, et ne trouble pas l'albumine.

PhO^5, HO, précipite les sels d'argent en blanc; à plus forte raison, les métaphosphates sont-ils dans ce cas; il coagule l'albumine.

DES COMPOSÉS D'AZOTE ET D'OXYGÈNE.

Ils sont au nombre de cinq, savoir :

Le protoxyde d'azote. . . .	Az O = 175	d'azote et	100	d'oxygène	en poids.
Le bioxyde d'azote. . . .	$Az\,O^2$ = 175	id.	200	id.	
L'acide azoteux.	$Az\,O^3$ = 175	id.	300	id.	
L'acide hypoazotique. . . .	$Az\,O^4$ = 175	id.	400	id.	
L'acide azotique.	$Az\,O^5$ = 175	id.	500	id.	

Ou bien

Protoxyde. . . .	2	volumes d'azote et	1	d'oxygène condensés	en 2 volumes.
Bioxyde.	2	id.	2	id.	en 4 volumes.
Acide azoteux. . .	2	id.	3	id.	. . . .
Acide hypoazotiq.	2	id.	4	id.	en 4 volumes.

. . . .

(1) DU PROTOXYDE D'AZOTE. Az O. Équivalent = ~~175~~ 278

Le protoxyde d'azote est un produit de l'art; c'est un gaz *non permanent,* susceptible d'être *liquéfié* et même *solidifié* par l'action d'un froid très-vif et d'une pression considérable. Il est incolore et inodore; il a une saveur douceâtre; son poids spécifique est de 1,5269.

Il est décomposé par le *calorique* et par le fluide *électrique*. D'après Grove, il est décomposé en azote et en oxygène quand il est chauffé par un fil de platine rendu incandescent à l'aide d'une batterie voltaïque, tandis que par l'action de la chaleur il se décompose en azote et en acide hypoazotique.

$$\underset{\text{Protoxyde.}}{4\,Az\,O} = \underset{\text{Acide hypoazotique.}}{Az\,O^4} + \underset{\text{Azote.}}{3\,Az}$$

Il est sans action sur le *gaz oxygène* à froid ; lorsqu'on fait passer un mélange de ces deux gaz à travers un tuyau de porcelaine rouge, on observe que le protoxyde est décomposé par le calorique comme s'il eût été seul. Le *soufre,* fondu et enflammé par le moyen de l'oxygène, brûle dans ce gaz comme dans l'air, et il se produit du gaz acide sulfureux et de l'azote. Le *bore* le décompose à une température élevée ; il se forme de l'acide borique, et l'azote est mis à nu. Le *charbon* rouge et éteint dans le mercure l'absorbe et le décompose en partie en lui enlevant son oxygène ; en sorte qu'on peut retirer de ce charbon du gaz acide carbonique, du gaz azote, et du protoxyde d'azote non décomposé : la décompo-

Comment? dans un ouvrage de chimie médicale, pas un mot de l'action

sition du gaz est complète, si on le met en contact avec du charbon rouge; il se forme du gaz acide carbonique, et il y a dégagement de calorique et de lumière. Si l'on fait passer une étincelle électrique à travers un mélange de protoxyde d'azote et de *gaz hydrogène* contenu dans un eudiomètre à mercure, l'oxygène du protoxyde se combine avec l'hydrogène, forme de l'eau, et l'azote est mis à nu; il y a dégagement de calorique et de lumière. Le *chlore*, le *brome*, l'*iode* et l'*azote*, n'exercent aucune action sur lui. Le *phosphore* allumé enlève presque tout l'oxygène au protoxyde d'azote, passe à l'état acide phosphorique, et il se dégage aussi beaucoup de calorique et de lumière, tandis que le phosphore fondu et non enflammé ne l'altère point. L'air *atmosphérique* agit sur lui comme le gaz oxygène.

Caractères distinctifs. 1° Lorsqu'on plonge dans une cloche remplie de gaz protoxyde d'azote une bougie qui présente quelques points en ignition, elle se rallume avec éclat; le gaz est décomposé, et l'azote est mis à nu. 2° Il peut se dissoudre dans l'eau : 100 mesures d'eau bouillie absorbent 77 mesures de ce gaz à + 18° c. 3° Il ne donne pas de vapeurs orangées avec le gaz bioxyde d'azote, tandis que le gaz oxygène en fournit.

Il est formé de 63,77 d'azote et de 36,23 d'oxygène.

Préparation. On chauffe graduellement de l'azotate d'ammoniaque pur et desséché dans une petite cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé, et l'on obtient de l'eau et du gaz protoxyde d'azote (voy. *Azotate d'ammoniaque*). Si l'opération était conduite trop rapidement, il se dégagerait en outre de l'azote, du bioxyde d'azote ou des vapeurs rutilantes. Si l'azotate d'ammoniaque contenait un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, le gaz protoxyde serait mêlé de chlore.

Théorie. L'azotate d'ammoniaque est formé d'acide azotique (azote et oxygène) et d'ammoniaque (azote et hydrogène); par l'action de la chaleur, trois équivalents de l'oxygène de l'acide azotique s'emparent des trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'eau; il reste donc deux équivalents d'azote unis à deux équivalents d'oxygène, qui représentent deux équivalents de protoxyde d'azote. En exprimant cette réaction par une formule, on peut se convaincre qu'elle est une des plus nettes que la chimie produise :

$$\underbrace{H^3\,Az, HO}_{\text{Ammoniaque.}}, \underbrace{Az\,O^5}_{\text{A. azotique.}} = \underbrace{4\,HO}_{\text{Eau.}}, \underbrace{2\,Az\,O}_{\text{Protoxyde.}}$$

Protoxyde d'azote anhydre. — En foulant 200 litres de gaz protoxyde d'azote pur et bien *sec* dans un réservoir, on obtient bientôt une pres-

sion de 30 atmosphères, vers laquelle le gaz se *liquéfie ;* on peut préparer 200 grammes de ce liquide avec 100 litres de gaz. Lorsqu'on ouvre le robinet du réservoir, le gaz s'échappe, se congèle en partie d'abord, puis coule liquide. Le *protoxyde liquide* se conserve sous cet état à l'air libre pendant une demi-heure au moins. Il est incolore, transparent, d'une grande mobilité, et produit une brûlure vive quand il tombe sur la peau. Versé dans une capsule de platine même chauffée au rouge, il prend l'état sphéroïdal et se volatilise lentement. Le soufre, le charbon, le phosphore, l'iode et le potassium, s'y conservent sans altération. L'eau, les acides sulfurique et azotique concentrés, et le mercure, se *gèlent* tout à coup en tombant dans ce liquide; le mercure donne une masse dure, cassante, qui a l'aspect de l'argent; l'eau détermine une évaporation si brusque d'une portion de la liqueur, qu'il y a une véritable explosion ; il serait dangereux de verser à la fois quelques grammes d'eau. L'éther et l'alcool ne sont pas congelés ; toutefois l'alcool absolu acquiert une viscosité marquée et perd de sa transparence lorsqu'après en avoir mis quelques grammes dans un tube mince en verre, on plonge celui-ci dans du protoxyde liquide, et que l'on place le tout dans un vase au fond duquel se trouve une pâte formée d'acide carbonique solide et d'éther; ce vase doit être laissé dans le vide, sous le récipient de la machine pneumatique. Le *protoxyde solide* ressemble à de la neige en masse ; il fond sur la main, et s'y évapore brusquement en occasionnant une vive brûlure.

DU GAZ BIOXYDE D'AZOTE. Az O^2. **Equivalent** = 375.

Le bioxyde d'azote est toujours un produit de l'art ; il est constamment à l'état de gaz; il n'a pu être liquéfié à une température très-basse et sous la pression de près de 35 atmosphères. Il est incolore, transparent, élastique, et plus pesant que l'air; son poids spécifique est de 1,0390; il ne rougit point l'*infusum* de tournesol ; il éteint tous les corps enflammés, excepté le phosphore ; on ne sait pas [1] s'il est odorant.

Si on le fait passer à travers un tube de verre dépoli, dans lequel on ait mis préalablement des fils de platine afin d'augmenter la surface, il est décomposé et transformé en gaz azote et en gaz acide hypoazotique

$$2\,Az\,O^2 = Az\,O^4\,,\ Az.$$

Si la température du tube est *rouge,* le poids du platine n'augmente pas (Gay-Lussac). D'après Grove, lorsqu'il est sur l'eau et qu'on le met en contact avec un fil de platine rendu incandescent par une batterie vol-

(1) quelle naïveté !! est-il donc plus difficile de savoir s'il est odorant

taïque, il est réduit au tiers du volume primitif, et donne de l'azote et de l'acide azotique qui se dissout dans l'eau. Il est également décomposé par le fluide *électrique* lorsqu'il est placé sur le mercure; l'oxygène se porte sur le métal, et l'azote est mis à nu.

Uni avec la moitié de son volume de gaz *oxygène* bien sec, il se transforme en acide hypoazotique liquide si la température est de 20°—0; il se produit, au contraire, une vapeur rouge d'acide hypoazotique si l'on agit à la température ordinaire: cette dernière expérience ne saurait être faite dans des cloches placées sur l'eau ou sur le mercure, car l'eau dissout l'acide hypoazotique à mesure qu'il se forme, et le mercure le décompose; il faut agir dans des vases de verre, dans lesquels on puisse faire le vide et introduire successivement l'oxygène et le bioxyde d'azote.

Lorsque ces gaz sont en contact avec l'eau, on voit que trois volumes de bioxyde d'azote absorbent un volume d'oxygène, pour former un composé qui n'est pas parfaitement défini, mais qui cependant présente assez de régularité dans sa production pour qu'en notant la contraction du volume des gaz, et divisant cette quantité par 4, on obtienne pour quotient le volume de l'oxygène employé. Ce moyen a été proposé par Priestley et Fontana, pour faire l'analyse de l'air; quoiqu'il ne soit pas très-rigoureux, on l'emploie cependant encore aujourd'hui pour analyser les gaz contenus dans les chambres de plomb où l'on fabrique l'acide sulfurique.

Le *soufre* allumé s'éteint dans ce gaz. Il est décomposé par le *charbon* rouge; son oxygène forme avec ce corps simple du gaz acide carbonique et du gaz oxyde de carbone, et l'azote est mis à nu. Le gaz *hydrogène* lui enlève son oxygène à une température élevée; le mélange brûle avec une flamme verte, et il en résulte de l'eau et de l'azote.

Le *chlore* paraît pouvoir se combiner avec lui; pourvu que les deux gaz soient parfaitement secs, on obtient un *gaz* composé de volumes égaux de chlore et de bioxyde d'azote, d'un rouge jaune pâle, d'une odeur moins forte que celle du chlore, plus pesant que l'air (sa densité est de 1,759), détruisant les couleurs végétales, blanchissant le papier de curcuma, rougissant le tournesol avant de le blanchir. Si le chlore gazeux et le bioxyde d'azote contiennent de l'eau, celle-ci est décomposée, le chlore s'empare de son hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, tandis que le bioxyde d'azote s'unit avec l'oxygène et passe à l'état d'acide hypoazotique.

Le *brome*, l'*iode* et l'*azote*, ne se combinent pas avec le bioxyde d'azote. Le *phosphore* enflammé absorbe son oxygène avec flamme et passe

à l'état d'acide phosphorique. Cent mesures d'eau bouillie dissolvent, suivant Henry, cinq mesures de ce gaz.

Caractères distinctifs. *L'air atmosphérique* agit sur lui comme le gaz oxygène ; il le fait passer à l'état d'acide hypoazotique rougeâtre et odorant. Plusieurs chimistes ont attribué à tort cette odeur au bioxyde d'azote, tandis qu'elle appartient à l'acide qui se forme.

Il est composé de 46,66 d'azote et de 53,34 d'oxygène.

Il a été découvert par Hales. Il est employé pour faire l'analyse de l'air. Il empoisonne sur-le-champ les animaux qui le respirent, mais c'est au gaz acide hypoazotique que l'on doit attribuer les effets que détermine la respiration du gaz bioxyde d'azote toutes les fois qu'il a été mêlé avec l'air.

Préparation. On verse, par une des tubulures d'un flacon bitubulé contenant de la tournure de cuivre, de l'acide azotique étendu de son volume d'eau, et l'on obtient sur-le-champ du gaz bioxyde d'azote qui se dégage par le tube recourbé, et va se rendre sous des cloches pleines d'eau ; il ne faut recueillir le gaz que lorsque l'atmosphère du flacon, d'abord devenue rouge, est parfaitement incolore. Il reste dans le flacon de l'azotate de cuivre bleu ; d'où il suit qu'une portion de l'acide azotique a été décomposée en oxygène et en gaz bioxyde d'azote (voy. *Acide azotique*).

Théorie. Que l'on suppose quatre équivalents d'acide azotique mis en présence de trois équivalents de cuivre métallique ; cet acide, par la tendance qu'il a à s'unir au métal, lui cède trois équivalents d'oxygène, et constitue ainsi trois équivalents d'oxyde de cuivre ; mais en même temps cet acide désoxygéné devient Az O^2, de Az O^5 qu'il était, et cet Az O^2 n'est autre chose que le gaz bioxyde d'azote qui se dégage. Les trois autres équivalents d'acide intacts, s'unissant alors avec l'oxyde de cuivre formé, donnent naissance aux trois équivalents d'azotate de cuivre bleu qui restent dans le flacon. Ainsi :

$$\underbrace{4\,Az[illegible]^5, HO}_{\text{A[illegible]ique.}},\ \underbrace{3\,Cu}_{\text{Cuivre.}} = \underbrace{3\,Cu\,O}_{\text{Oxyde de cuivre.}} + \underbrace{3\,Az\,O^5}_{\text{A. azotique.}} + \underbrace{Az\,O^2}_{\text{Biox. d'azote.}} + \underbrace{4\,HO}_{\text{Eau.}}$$

DE L'ACIDE AZOTEUX. Az O^3. Équivalent = 475.

En faisant passer sous une éprouvette contenant de l'eau rendue alcaline par un peu de pota[illegible]00 volumes de gaz bioxyde d'azote et 100 d'oxygène, Gay-Lussac [illegible] reconnu qu'il se formait un acide particuli[illegible]u'il appela acide azoteux, qui entrait en combinaison avec la

potasse, et qu'il lui avait été impossible d'isoler. Depuis lors M. Ettling, en chauffant au bain-marie, dans une cornue spacieuse, une partie d'amidon et dix parties d'acide azotique à 1,3 de densité, et recueillant dans un récipient refroidi à — 20° les vapeurs rouges qui se dégagent, en ayant soin de se mettre à l'abri autant que possible du mélange de la vapeur d'eau, a recueilli un liquide d'un beau bleu à la température ordinaire, mais incolore à — 20°, tellement volatil qu'on ne peut le conserver que dans des tubes scellés à la lampe, et qu'il regarde comme l'acide azoteux pur. Berzelius et Graham partagent aussi cette opinion. D'autres chimistes pensent au contraire que le liquide bleu est un mélange d'acide azoteux et d'acide hypoazotique. M. Person, de son côté, dit avoir obtenu l'acide azoteux bleu en faisant arriver un courant de bioxyde d'azote dans de l'acide hypoazotique refroidi à plusieurs degrés au-dessous de zéro; cet acide distillerait à 2° — 0°. M. Barreswil croit que cet acide n'est pas l'acide azoteux, mais bien un acide nouveau, qui aurait pour formule $Az^2 O^7$, et qui correspondrait aux acides permanganique et perchromique.

D'après M. Regnault, on obtiendrait l'acide azoteux pur, en ajoutant à de l'acide hypoazotique, refroidi dans un tube de verre, une quantité d'eau égale à celle qui formerait avec l'acide azotique l'hydrate, $Az O^5, 4 HO$. Le liquide se sépare en deux couches: la couche inférieure, d'un bleu foncé, est de l'acide *azoteux*; la couche supérieure, verte, n'est qu'une dissolution d'acide azoteux dans l'hydrate d'acide azotique $Az O^5, 4 HO$. En chauffant doucement la couche inférieure dans une cornue, il se dégage beaucoup de bioxyde d'azote, lequel entraîne un peu d'acide *azoteux non décomposé,* que l'on peut condenser dans un récipient fortement refroidi; il reste dans la cornue de l'acide hypoazotique pur.

L'acide azoteux ainsi obtenu est bleu et bout vers 0°; il est impossible de le distiller sans l'altérer et le changer en bioxyde d'azote qui se dégage, et en acide hypoazotique qui reste. Il se mêle avec l'*eau très-froide;* dès que la température s'élève un peu, il se décompose en bioxyde d'azote et en acide azotique.

Il est formé de 36,84 d'azote et de 63,16 d'oxygène.

DE L'ACIDE HYPOAZOTIQUE. $Az O^4$. Équivalent = *575.*

On connaît encore un acide de l'azote, sur les propriétés et la véritable constitution duquel tous les chimistes ne sont pas d'accord. Cet acide est le produit de l'art; il a été remarqué pour la première fois par

Berzelius, étudié ensuite par Gay-Lussac, enfin Dulong en a fait l'objet d'un travail très-intéressant.

Il se présente constamment sous forme d'un liquide dont la couleur varie suivant la température : il est jaune orangé entre les limites de 15° à 28° + 0; il est jaune fauve à 0°; il est presque incolore à — 10°; il est sans couleur à — 20°; au-dessus de 28° + 0, il devient rouge, et cette couleur est encore plus foncée si on élève davantage sa température; son poids spécifique est de 1,451; il est doué d'une saveur caustique très-forte et d'une odeur désagréable; il tache la peau en jaune.

Il entre en ébullition à la température de 28° + 0, la pression de l'air étant égale à 76 centimètres de mercure, et il se transforme en acide azotique et en gaz acide azoteux d'un rouge très-foncé, qui paraît sous forme de vapeurs que l'on appelle *rutilantes,* et dont il ne faut qu'une petite quantité pour colorer les différents gaz.

Soumis à un froid artificiel de — 13°,5, il se congèle en une masse blanche, parfaitement transparente, qui répand des vapeurs orangées lorsqu'on la met en contact avec l'air dont la température est à 4 ou 5° — 0.

En le faisant passer à travers des fils de fer ou de cuivre très-fins, chauffés jusqu'au rouge, il se décompose, cède son oxygène à l'un ou à l'autre de ces métaux, et il se dégage du gaz azote; on obtient à peine du gaz hydrogène, ce qui prouve *que cet acide ne renferme pas d'eau.*

Il n'agit point sur le gaz *oxygène* sec, il se borne à le colorer; mais si l'on ajoute de l'eau au mélange, il absorbe l'oxygène et se transforme en acide azotique.

Il agit sur les différents corps simples et composés avides d'oxygène, comme l'acide azotique (voy. p. 199); mais l'action qu'il exerce est encore plus vive. Sous l'influence de l'éponge de platine ou de l'asbeste platiné incandescents, l'hydrogène et l'acide hypoazotique fournissent de l'ammoniaque (Kuhlmann).

Lorsqu'on l'agite avec une grande quantité d'*eau,* il se décompose, dégage beaucoup de vapeurs rutilantes qui se volatilisent, et passe a l'état d'acide azotique incolore; si, au contraire, on verse un peu de cet acide goutte à goutte dans une masse d'*eau,* le mélange acquiert une couleur verte foncée, sans qu'il se dégage de gaz.

Si l'on prend de l'acide hypoazotique liquide sec, jaune orangé, et qu'on y verse de l'eau peu à peu, il passera successivement au vert foncé, au vert clair, au bleu, au bleu verdâtre, et enfin au blanc, si on a mis assez d'eau : dans cette expérience, le dégagement de l'acide azo-

teux ira toujours en diminuant de plus en plus. Il suit de tout ce qui vient d'être établi qu'on ne doit considérer comme de l'acide hypoazotique pur que celui qui est jaune orangé, et qui ne contient pas d'eau; les variétés bleues, vertes ou jaunes orangées, qui ont été préparées en ajoutant de l'eau à l'acide anhydre, sont formées par une plus ou moins grande quantité d'acide azotique, d'eau, d'acide hypoazotique, et d'acide azoteux.

Mis en contact avec du bioxyde d'azote sec, il prend une couleur bleue verdâtre, et les deux corps se transforment aussi en acide azoteux, mêlé des deux corps que l'on a fait agir.

Lorsqu'on introduit dans un tube de verre fermé aux deux bouts un mélange d'acide sulfureux liquide et d'acide hypoazotique, on obtient de l'acide *azoto-sulfurique,* sous forme de prismes droits rectangulaires à quatre pans = $Az\ S^2\ O^9$ (Laprovostaye). Mis dans l'eau, cet acide se décompose en produisant de l'acide sulfurique et en dégageant des vapeurs nitreuses.

Lorsqu'on mêle l'acide hypoazotique liquide sans eau avec l'acide *sulfurique* concentré, ou même un peu délayé à une température peu élevée, on obtient des prismes quadrilatères allongés, qui sont assez volumineux; ces cristaux, formés par les deux acides, donnent, lorsqu'on les met dans l'eau, du gaz acide hypoazotique.

Jusqu'à présent on n'est pas parvenu à produire des hypoazotates bien définis; lorsqu'on a analysé ces sels, on les a presque toujours trouvés formés d'azotite et d'azotate de la base employée; cependant, dans beaucoup de circonstances, cet acide s'unit avec d'autres corps comme le ferait un corps simple, et donne, par une sorte de substitution, des corps fort singuliers, dont je citerai des exemples remarquables dans la chimie organique.

Caractères distinctifs. 1° Ses diverses colorations; 2° la manière dont il se comporte à une douce chaleur; 3° son action sur l'eau; 4° il suffit d'agiter pendant quelques instants une quantité quelconque de cet acide, avec une dissolution composée de quelques grammes d'acide sulfurique pur et concentré, et de quelques gouttes de *solutum* aqueux *concentré,* de sulfate de protoxyde de fer, pour obtenir une coloration *rose* ou *pourpre* (Desbassyns de Richemont).

Il est formé de 30,43 d'azote et de 69,57 d'oxygène.

Cet acide est sans usages; respiré pur, il irrite fortement la poitrine, et détermine un sentiment pénible de constriction, suivi très-promptement de la mort.

Préparation. On introduit dans une cornue de porcelaine ou de verre

lutée de l'azotate de plomb aussi desséché que possible (acide azotique et protoxyde de plomb); le col de la cornue se rend dans un ballon vide, bitubulé, dont l'une des tubulures, munie d'un bouchon percé, donne passage à un tube de sûreté recourbé qui va se rendre au fond d'une éprouvette vide, entourée d'un mélange réfrigérant fait avec du sel et de la glace; on lute les jointures, et on chauffe graduellement la cornue disposée sur un fourneau à réverbère; on ne tarde pas à observer des vapeurs rougeâtres; une portion de l'acide se condense dans le récipient en un liquide jaune; une autre portion, d'une couleur blanchâtre, se solidifie dans l'éprouvette, et il se dégage du gaz oxygène; enfin il reste dans la cornue du protoxyde de plomb jaune. On voit évidemment que l'acide azotique de l'azotate desséché a été décomposé en oxygène et en acide hypoazotique anhydre.

M. Péligot, admettant qu'il est impossible de dessécher complétement l'azotate de plomb, préfère procéder comme il suit: On fait rendre dans un récipient entouré d'un mélange réfrigérant de l'oxygène et du bioxyde d'azote parfaitement desséchés, au moyen de tubes contenant des fragments de potasse et de l'acide phosphorique anhydre. On voit se déposer dans le récipient des prismes transparents d'acide hypoazotique qui disparaissent aussitôt qu'il arrive des traces d'humidité dans l'appareil.

DE L'ACIDE AZOTIQUE. $Az\ O^5$. **Équivalent** = 675.

L'acide azotique n'a jamais été trouvé pur dans la nature; il existe combiné avec la chaux, la potasse, la soude et la magnésie. Comme, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques, un mélange d'azote et d'oxygène, dans des circonstances favorables, peut produire de l'acide azotique, il n'est point surprenant d'en trouver une petite quantité dans l'eau des pluies d'orage à l'état d'acide azotique ou d'azotate d'ammoniaque.

M. Deville l'a obtenu anhydre en 1849.

L'acide *monohydraté* $Az\ O^5, HO$ est liquide, incolore, transparent, doué d'une odeur particulière désagréable et d'une saveur excessivement acide; il rougit l'*infusum* de tournesol avec la plus grande énergie, et tache la peau et toutes les matières animales en *jaune* avant de les désorganiser; son poids spécifique, lorsqu'il ne contient qu'un équivalent d'eau ($Az\ O^5, HO$) est de 1,512 à 1,521 à $15° + 0°$; dans cet état, il est formé de 85,76 d'acide et de 14,24 d'eau. Cette densité diminue à mesure que l'acide devient plus aqueux; suivant M. Thénard elle est de

1,498 quand il renferme	84,2 d'acide réel,	et 15,8 d'eau.			
1,470	id.	72,9	id.	et 27,1	id.
1,376	id.	51,9	id.	et 48,1	id.

Il entre en ébullition à 86° ; mais il se décompose en acide hypoazotique et en oxygène, si l'on continue à le faire bouillir; à mesure qu'il subit cette décomposition, il devient plus aqueux, et il arrive un moment où il exige pour bouillir $123° + 0°$; alors il contient quatre équivalents d'eau = $Az\,O^5$, 4 HO; c'est l'hydrate le plus stable. — Quand on distille de l'acide plus aqueux que ce dernier, il ne bout qu'à 125° ou 128°, mais bientôt l'excès d'eau se volatilise, et l'acide ne tarde pas à être ramené à $Az\,O^5$, 4 HO, qui n'exige plus que 123° pour bouillir; d'où il suit qu'il faut admettre, avec Dalton, que l'acide azotique concentré, $Az\,O^5$, HO, s'affaiblit de plus en plus par la distillation, tandis qu'un acide dilué se concentre pendant la même opération.

Si, à l'aide d'un appareil convenable, on fait passer les vapeurs d'acide azotique à travers un tube de porcelaine ou de verre luté et incandescent, on les décompose, et l'on obtient un équivalent d'acide hypoazotique et un d'oxygène.

$$Az\,O^5,\ HO = HO,\ Az\,O^4,\ O$$

A une température blanche, il se décompose en oxygène et en azote (Mitscherlich). Exposé à un froid de 50° — 0, l'acide azotique le plus concentré peut être gêlé; si l'on y ajoute un peu d'eau, la congélation a lieu dès le 20°— 0°; alors il jaunit, acquiert la consistance du beurre, et laisse dégager quelques vapeurs orangées. La *lumière* solaire décompose en partie l'acide azotique; la portion décomposée se transforme en gaz oxygène, qui se dégage, et en acide hypoazotique, qui reste dissous dans l'acide azotique non décomposé, et qu'il colore d'abord en jaune, puis en orangé foncé; mais l'action s'arrête au bout d'un certain temps, parce qu'à mesure que l'acide se décompose il s'affaiblit : or l'acide azotique faible n'est plus décomposé par la lumière.

Le gaz *oxygène* n'exerce aucune action sur cet acide.

La majeure partie des corps simples non métalliques précédemment étudiés décomposent l'acide azotique, et lui enlèvent d'autant plus d'oxygène, que leur affinité pour cet agent est plus forte, et la température plus élevée.

Le *soufre*, chauffé avec cet acide, lui prend de l'oxygène, passe à l'état d'acide sulfurique, et il se dégage du gaz bioxyde d'azote. Le *sélénium* le transforme à chaud en acide sélénieux, qui peut être obtenu

sous forme de cristaux prismatiques, si on laisse refroidir la liqueur lentement. Le *bore* à une douce chaleur le décompose, passe à l'état d'acide borique, et il se dégage de l'azote, du gaz protoxyde d'azote ou du gaz bioxyde d'azote. Il n'attaque pas le *silicium*.

En substituant le *charbon* au bore, on obtient du gaz acide carbonique et du gaz bioxyde d'azote incolore; mais celui-ci ne tarde pas à absorber l'oxygène de l'air, passe à l'état de gaz acide hypoazotique orangé; en sorte que la fiole se trouve remplie par des vapeurs de cette couleur. Parmi les acides incolores, l'acide azotique est le seul qui donne des vapeurs *orangées* lorsqu'il est chauffé avec le charbon pulvérisé.

Si l'on fait passer ensemble et avec précaution de la vapeur d'acide azotique et un excès de *gaz hydrogène* dans un tube de porcelaine rouge, on obtient de l'eau et du gaz azote; si la quantité du gaz hydrogène employé est moindre, il n'en résulte que de l'eau et du gaz bioxyde ou protoxyde d'azote.

Le *chlore*, le *brome* et l'*azote*, n'agissent point sur cet acide.

L'*iode* n'exerce aucune action à froid sur l'acide azotique; si on élève la température, il se volatilise sous forme de vapeurs violettes, et l'acide finit par être décomposé; si on fait retomber dans la cornue l'iode volatilisé et qu'on agite le mélange, il se produit de l'acide iodique.

L'action du *phosphore* sur l'acide azotique est analogue à celle du bore et du charbon; seulement elle est plus vive, parce que le phosphore fond avec la plus grande facilité et présente plus de surface: il en résulte de l'acide phosphorique et du gaz azote ou bioxyde d'azote.

L'*arsenic* est transformé par l'acide azotique, à l'aide d'une douce chaleur, en acide arsénique et en une petite quantité d'acide arsénieux; il se dégage du gaz bioxyde d'azote. Si, après que l'arsenic a été dissous, on évapore la liqueur jusqu'à siccité, on obtient les deux acides arsenicaux sous forme d'un résidu blanc ou d'un blanc jaunâtre.

Exposé à l'*air humide*, l'acide azotique répand des vapeurs blanches.

Lorsqu'on mêle une partie d'*eau* et deux parties d'acide azotique concentré, la température s'élève de 40° à 46° c.; en ajoutant une plus grande quantité d'eau, la température baisse : dans tous les cas, l'acide se trouve affaibli, et peut être ramené à son degré primitif de concentration par la chaleur.

L'acide azotique du commerce contient diverses quantités d'eau, qui lui donnent des densités différentes que l'on a l'habitude d'évaluer à l'aide d'un aréomètre, ainsi que je l'ai dit à la page 198. La densité de l'acide du commerce est de 1,32. L'acide rectifié marque ordinairement 41 ou 42 degrés à l'aréomètre de Baumé; il correspond à celui dont

la densité est de 1,49; celui de 1,32 de densité correspond à 36 de l'aréomètre : c'est l'eau-forte du commerce, laquelle, étendue d'eau et ne marquant plus que 20 degrés à l'aréomètre, devient l'eau-seconde des orfévres.

Le *gaz oxyde de carbone* et l'*oxyde de phosphore* enlèvent une certaine quantité d'oxygène à l'acide azotique.

Le *gaz bioxyde d'azote* exerce sur lui une action remarquable. Si l'on fait arriver pendant plusieurs jours ce gaz bulle à bulle dans de l'acide azotique pur, très-concentré et à la température ordinaire, on voit que celui-ci est en partie décomposé; la liqueur devient bleue, passe ensuite au vert, et, si l'opération est continuée, finit par devenir jaune orangée. Ces liquides, diversement colorés, sont formés par de l'acide hypoazotique.

$$Az\,O^2,\ 2\,Az\,O^5 = 3\,Az\,O^4$$

Les acides *borique, carbonique* et *phosphorique,* sont sans action sur l'acide azotique. L'acide *sulfurique* concentré le décompose en petite partie, à la température de 100 et quelques degrés, s'empare de l'eau, sans laquelle ses éléments restent difficilement unis, et l'acide azotique, se transforme en acide hypoazotique et en gaz oxygène : l'expérience peut être faite en mélant dans une cornue 5 parties d'acide sulfurique et une d'acide azotique. L'acide *sulfureux,* et tous ceux qui, comme lui, peuvent arriver à un degré supérieur d'oxygénation, chauffés avec l'acide azotique, se combinent avec une portion de son oxygène et passent à l'état d'acide au *maximum,* et il y a dégagement de bioxyde d'azote. L'acide azotique, versé dans une dissolution concentrée d'acide *iodique,* forme des cristaux rhomboïdaux aplatis.

L'acide azotique *pur,* parfaitement privé d'acide azoteux, ne colore pas en brun le sulfate de protoxyde de fer; mais pour peu qu'il renferme de cet acide, ce qui arrive le plus ordinairement, il suffit de mêler une goutte d'acide azotique avec ce sel pour obtenir une coloration *rose* ou *pourpre,* et l'on peut reconnaître $1/_{24000}$ de cet acide dissous dans l'eau. Si, au contraire, la quantité d'acide azotique était notable, il pourrait arriver qu'il n'y eût point de coloration, parce que l'excès d'acide décolorerait la liqueur. (Desbassyns, voy. *Sulfate de protoxyde de fer.*)

Presque tous les métaux sont attaqués par l'acide azotique à quatre équivalents d'eau, ainsi que je le prouverai plus loin; mais lorsqu'il est à son *maximum* de concentration, il n'*agit* pas sur eux. L'acide

AzO^5, $4HO$ cède trois équivalents d'oxygène aux métaux, et il se dégage du gaz bioxyde d'azote.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le charbon et sur le cuivre; 3° il suffit d'un atome pour colorer en rouge de sang le mélange jaune d'acide sulfurique et de narcotine; 4° il forme avec la potasse un azotate facilement reconnaissable (voy. *Azotate de potasse*).

Il est composé de 25,93 d'azote et de 74,07 d'oxygène.

Raymond Lulle découvrit l'acide azotique en 1225.

Usages. Il est employé pour dissoudre les métaux, pour laver les boiseries, pour teindre la soie en jaune, pour faire des dessins jaunes sur la soie teinte en bleu ou en rouge, comme réactif, etc. Il a été regardé pendant quelque temps comme un puissant antivénérien, et administré comme tel à la dose de 4 à 16 grammes par jour dans un litre d'eau; mais l'expérience n'a pas tardé à prouver qu'il était inférieur à un très-grand nombre d'autres préparations antivénériennes. Il entre dans la composition de la pommade oxygénée, que l'on a également préconisée comme antivénérienne (voy. *Graisse*); uni à l'alcool, il constitue l'esprit de nitre dulcifié. Du reste il peut être utile dans tous les cas où j'ai conseillé les acides (voy. p. 119), et plus particulièrement, à ce que l'on assure, dans les affections chroniques du foie, dans quelques cas d'asthme et dans certaines dyspepsies. Concentré, il sert à cautériser les verrues et les plaies compliquées de pourriture d'hôpital.

Empoisonnement. L'acide azotique est, parmi les acides, celui avec lequel on s'empoisonne le plus souvent; les symptômes qu'il détermine sont les mêmes que ceux qui sont développés par les autres substances corrosives et âcres; mais il colore souvent en jaune la peau des lèvres et quelques parties du canal digestif; cependant ce caractère manque quelquefois, surtout dans l'estomac, dont les membranes fortement enflammées offrent une couleur rouge de sang. On décèlera cet acide dans les matières vomies et dans celles que l'on trouvera dans le canal digestif après la mort, en coagulant ces matières étendues d'eau à l'aide d'une ébullition que l'on ne prolongera pas pendant plus d'une à deux minutes, en filtrant la liqueur, en la saturant par un peu de potasse *pure*, et en évaporant jusqu'à siccité; le produit chauffé dans une cornue avec une petite quantité d'acide sulfurique fournira de l'acide azotique mêlé d'acide hypoazotique, qui viendra se condenser dans le récipient. En saturant ce liquide distillé par de la potasse pure, et en faisant évaporer l'azotate formé jusqu'à siccité, on obtiendra ce sel, mélangé à la vérité

d'un peu de matière animale, mais parfaitement reconnaissable. (Voyez *Azotate de potasse.*) S'il fallait découvrir cet acide dans les tissus jaunis, on commencerait par les malaxer dans l'eau distillée; presque constamment la dissolution aqueuse contiendrait assez d'acide azotique pour qu'il fût permis de le reconnaître. S'il n'en était pas ainsi, on dissoudrait à chaud dans de la potasse *pure* les parties jaunes, puis on traiterait la dissolution par l'acide sulfurique, comme il vient d'être dit à l'occasion des matières vomies. S'il s'agissait de déceler dans l'*urine* l'acide azotique *absorbé*, on saturerait ce liquide par la potasse, et on le décomposerait également, en vases clos, par l'acide sulfurique. Ce serait à tort que l'on chercherait l'acide azotique dans l'urine, en traitant directement celle-ci soit par le sulfate de protoxyde de fer, soit par la narcotine, parce que l'urine *ordinaire* brunit par le premier de ces réactifs et rougit par le second, à cause de l'urée qu'elle renferme.

Parmi les antidotes proposés pour neutraliser l'acide et combattre l'empoisonnement, le plus efficace et le moins dangereux est la magnésie calcinée délayée dans une grande quantité d'eau; en effet, elle forme avec l'acide un azotate qui exerce à peine de l'action sur l'économie animale. On peut, à défaut de magnésie, employer avec succès l'eau de savon, le carbonate de chaux, les yeux d'écrevisses, et surtout l'albumine. (Voy. *Acide sulfurique*, p. 144, et ma *Médecine légale*, t. III, 4e édit.)

Préparation de l'acide monohydraté. On prépare l'acide azotique dans les laboratoires en mettant dans une cornue 100 parties d'azotate de potasse (1 équivalent) et 97 parties d'acide sulfurique du commerce (2 équivalents); cet acide doit s'emparer de la potasse de l'azotate, et mettre à nu l'acide azotique avec une certaine quantité d'eau. On adapte à la cornue un récipient placé dans une terrine remplie d'eau froide; on évite l'emploi de bouchons qui seraient détruits par les vapeurs acides, et l'on chauffe graduellement la cornue disposée à feu nu sur un fourneau muni de son laboratoire. Voici les phénomènes et les produits de cette opération : on obtient bientôt des vapeurs blanches composées d'acide azotique et d'eau qui se condensent dans le ballon; presque immédiatement après, il se dégage des vapeurs rutilantes, dues à l'action de l'acide sulfurique, qui, se trouvant alors en grand excès par rapport à l'acide azotique, le décompose en oxygène et en acide hypoazotique.

$$\underset{\text{A. sulfurique.}}{\underline{SO^3, HO}}, \quad \underset{\text{A. azotique.}}{\underline{Az\,O^5, HO}} = \underset{\text{A. sulfurique.}}{\underline{SO^3\ 2\,HO}}, \quad \underset{\text{Ox.}}{\underline{O}}, \quad \underset{\text{A. hypoaz.}}{\underline{Az\,O^4}}$$

Peu de temps après, ces vapeurs cessent, et il n'arrive dans le récipient que de l'acide azotique; mais à la fin de l'opération, l'acide sul-

furique redevenant prédominant et la température du mélange s'élevant beaucoup, il se produit de nouveau de l'acide hypoazotique. Il reste dans la cornue du bisulfate de potasse.

Pourquoi, lorsqu'il suffirait d'un équivalent d'acide sulfurique pour décomposer un équivalent d'azotate, en emploie-t-on deux? C'est que l'acide sulfurique tend toujours à former du bisulfate de potasse, et que si l'on n'en employait qu'un équivalent, il n'y aurait que la moitié de l'azotate de décomposé; le prix de cet azotate étant beaucoup plus élevé que celui de l'acide sulfurique, il y a avantage à décomposer tout l'azotate. Il est vrai que le bisulfate de potasse finirait par décomposer complétement l'azotate, mais il faudrait pour cela agir à une température à laquelle une partie de l'acide azotique serait décomposé.

Un kilogramme d'azotate de potasse et 970 grammes d'acide sulfurique monohydraté fournissent 620 à 625 grammes d'acide azotique monohydraté.

Si l'azotate de potasse du commerce contenait un peu de chlorure de sodium, l'acide sulfurique s'emparerait de la potasse et mettrait l'acide azotique à nu; celui-ci ne tarderait pas à se décomposer en *partie* en oxygène qui se porterait sur le sodium pour former de la soude, et en acide hypoazotique qui se dégagerait avec le chlore du chlorure; une autre portion d'acide sulfurique se combinerait avec la soude qui se serait formée.

Il résulte de ce qui vient d'être établi que le produit liquide, jaunâtre, condensé dans le récipient à la fin de l'opération, est formé d'acide azotique, d'acide hypoazotique, d'eau, et quelquefois de chlore; je supposerai qu'il contient ce dernier corps. On a proposé pour le séparer de traiter l'acide par l'azotate d'argent; il se produit du chlorure d'argent qui se précipite; on décante l'acide, afin que la présence du chlorure dans la cornue ne rende la distillation très-difficile. Mais, en agissant ainsi, on est exposé à obtenir de l'acide azotique contenant du cuivre, parce que l'azotate d'argent peut avoir été préparé avec de l'argent allié au cuivre : aussi a-t-on indiqué un autre mode de purification qui me paraît à l'abri de tout reproche. On soumet à la distillation l'acide azotique que je supposerai mêlé d'acide chlorhydrique; les deux acides réagissent l'un sur l'autre et donnent du chlore et de l'acide hypoazotique; les premières portions condensées dans le ballon contiennent du chlore dont on peut constater l'existence au moyen de l'azotate d'argent; mais bientôt après, celles qui arrivent dans le récipient n'en renferment plus; il ne s'agit donc que d'essayer de temps en temps le liquide qui a déjà été distillé; lorsqu'on s'est assuré qu'il ne trouble plus

l'azotate d'argent, on change de récipient, et l'on recueille l'acide complétement privé de chlore.

Si, comme on l'a fait jusqu'à présent, on chauffe lentement cet acide pour le débarrasser de l'acide hypoazotique qu'il renferme, il se dégage aussitôt des vapeurs rougeâtres d'acide hypoazotique, et l'acide azotique se décolore; mais quoi qu'on fasse, d'après M. Millon, on ne prive pas par ce moyen l'acide azotique de tout l'acide hypoazotique qu'il renferme. Or l'acide azotique ainsi altéré offre des propriétés qu'il ne présenterait pas s'il était pur: ainsi il précipite l'iode et le soufre des iodures et des monosulfures, il colore les sels de protoxyde de fer en brun; enfin l'acide sulfhydrique est décomposé par cet acide azotique étendu de deux fois son poids d'eau.

Pour débarrasser l'acide azotique de l'acide hypoazotique qu'il renferme, M. Millon a proposé deux procédés différents, suivant que l'acide est plus ou moins dense. Si la densité ne dépasse pas 1,48, on distille, sur 1 gramme de bichromate de potasse, 100 grammes d'acide; l'acide chromique cède de son oxygène à l'acide hypoazotique et le transforme en acide azotique. Si l'acide offre une densité plus considérable, on l'introduit dans un flacon et l'on élève la température de celui-ci, tout en y faisant passer un courant d'acide carbonique très-bien desséché. On chauffe l'acide jusqu'au point d'ébullition; dès que ce point est atteint, on laisse l'acide se refroidir tout en continuant le courant gazeux. Lorsque, dès la première application de la chaleur, on est arrivé par le refroidissement à un acide presque incolore, on peut achever de le purifier en y ajoutant quelques fragments d'azotate d'urée très-blancs; l'acide hypoazotique se détruit en présence de l'urée. L'acide azotique paraît sans action sur l'azotate d'urée en excès.

M. Barreswil, contrairement à l'opinion de M. Millon, pense que l'on peut priver l'acide azotique de l'acide hypoazotique par la seule action de la chaleur; il y parvient en employant le procédé de Berzelius : on ajoute de l'eau à l'acide azotique privé d'acide chlorhydrique; on distille dans une cornue de verre quelconque, et l'on fractionne les produits. On obtient ainsi un acide *qui ne précipite pas par l'acide sulfhydrique*.

Il est inutile de distiller l'acide azotique sur de l'azotate de baryte, parce qu'il ne contient pas d'acide sulfurique, à moins toutefois qu'en introduisant cet acide dans la cornue, on n'ait eu la maladresse d'en laisser dans le col.

On prépare l'acide azotique en grand en chauffant l'azotate de potasse et l'acide sulfurique dans des cylindres de fonte que l'on fait communiquer, à l'aide d'allonges, avec de grosses bouteilles de grès appelées

tourilles, où l'acide est recueilli. On se sert indistinctement d'azotate de potasse ou d'azotate de soude ; cependant ce dernier est préféré, parce qu'étant plus abondant, il est moins dispendieux. On emploie ordinairement, pour 100 parties de nitre raffiné, 60 d'acide sulfurique à 66 degrés ; pour 100 parties d'azotate de soude, la quantité d'acide est de 71. Alors même que l'azotate de soude contiendrait de l'iode, l'acide azotique obtenu n'en renfermerait pas, si l'opération avait été bien conduite, c'est-à-dire si l'on n'avait pas chauffé trop fortement à la fin de l'opération ; en effet, l'iode se trouve à l'état d'acide iodique *fixe*, tandis que l'acide azotique est volatil (Lambert) (1).

DE L'ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE. AzO^5.

Il a été obtenu par M. Deville en 1849. Il est sous forme de prismes droits à base rhombe ou en dérivant. Il fond entre 29° et 30°, et bout entre 45° et 50°, en fournissant quelques vapeurs rouges qui indiquent une décomposition partielle. L'eau se combine avec lui avec production de chaleur et sans dégagement de gaz. Il doit être manié avec précaution, car sa décomposition s'effectue avec explosion ; cette décomposition a lieu avec le temps, sans qu'elle soit provoquée par aucun agent, et dans quelque condition que l'acide soit placé. Il attaque le caoutchouc avec une telle énergie, que les pièces de l'appareil dans lequel on le prépare doivent être en verre et unies entre elles par des soudures à la lampe.

Préparation. On décompose l'azotate d'argent *anhydre* par le chlore. Pour cela on introduit du chlore gazeux dans un grand ballon de verre à col étroit et de vingt-quatre litres de capacité ; ce chlore est chassé du ballon par un écoulement constant d'acide sulfurique ; le ballon communique avec trois tubes en U placés les uns à côté des autres, et destinés à la purification et à une nouvelle dessiccation du chlore. Plus loin est disposé un quatrième tube en U, plus large que le précédent, contenant l'azotate d'argent *anhydre,* et qui plonge dans un vase en cuivre plein d'eau recouverte de quelques millimètres d'huile pour éviter l'évaporation, et chauffé au moyen d'une lampe à l'alcool, munie d'un réservoir à niveau constant. On dispose un cinquième tube en U, moins long

(1) Indépendamment de ces acides, M. Barreswil a annoncé en avoir découvert un autre, qu'il désigne sous le nom d'acide *perazoteux.* C'est le liquide bleu qu'on obtient en condensant par le froid un mélange humide d'acide hypoazotique et de bioxyde d'azote. (*Journ. de pharm.*, juin 1847.)

que les précédents, qui plonge dans un mélange frigorifique, et qui sert de *condenseur;* il est muni, à sa partie la plus déclive, d'un renflement ou petit réservoir dans lequel doivent se rendre les produits liquides de l'opération. Un autre tube, qui fait suite aux précédents, amène dans un appareil de Liebig, plein d'acide sulfurique, les gaz non condensés qui se rendent finalement dans une petite cuve remplie d'eau alcalisée destinée à retenir le chlore.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on fait passer le chlore avec lenteur et l'on porte rapidement le bain d'eau à la température de 95°. L'appareil se remplit d'une vapeur rouge foncée, et on laisse tomber la température jusqu'à 55° ou 60°, où elle doit rester stationnaire. En même temps, la température du *condenseur* doit être maintenue à — 21°. On règle l'écoulement de l'acide sulfurique qui déplace le chlore de manière à obtenir une dépense de deux litres et demi par vingt-quatre heures. On règle convenablement la hauteur de la mèche dans la lampe à alcool, et on laisse marcher l'appareil, sans autre soin que d'entretenir le réfrigérant. Quand l'opération marche bien, tout le chlore est absorbé, et l'on peut recueillir un volume d'oxygène (provenant de l'oxyde d'argent) sensiblement égal à la moitié du chlore dépensé. L'acide azotique se dépose sous forme de cristaux d'une limpidité et d'une régularité parfaites, qui atteignent plus d'un centimètre sur chaque dimension, et qui, par leur éclat et leur transparence, sont comparables aux plus beaux cristaux de quartz. L'opération terminée, on détache les ligatures qui unissent le système des deux derniers tubes en U avec le reste de l'appareil, et on fait écouler le liquide condensé dans le renflement du tube *condenseur;* on chasse ensuite toutes les vapeurs *colorées* au moyen d'un courant d'acide carbonique sec et pur. Pour recueillir l'acide azotique, on adapte l'extrémité du tube qui le contient à une petite ampoule pesée, terminée à une extrémité par une pointe effilée, et à l'autre par une espèce d'entonnoir. L'ampoule étant plongée dans un mélange réfrigérant à — 21°, on fait arriver dans l'appareil un nouveau courant d'acide carbonique, qui transporte rapidement l'acide du condenseur dans l'ampoule refroidie, où il se dépose en cristaux nets et brillants. Quand on le juge convenable, on ferme l'ampoule à son extrémité effilée et au milieu de la partie rétrécie de l'entonnoir, au moyen d'un dard de chalumeau. (*Journal de pharmacie,* avril 1850.)

DES COMPOSÉS D'OXYGÈNE ET D'ARSENIC.

L'arsenic, en s'unissant à l'oxygène, donne naissance à trois produits qui sont : 1° l'*oxyde noir d'arsenic*, 2° l'*acide arsénieux*, 3° l'*acide arsénique*.

DE L'OXYDE D'ARSENIC.

L'oxyde d'arsenic, admis par Berzelius, se forme toutes les fois que l'arsenic réduit en poudre est exposé à l'action de l'air humide. Il est noir, pulvérulent, insoluble dans l'eau ; la chaleur le transforme en acide arsénieux et en arsenic.

Sa composition n'est pas encore bien connue ; quelques chimistes pensent que cet oxyde n'est qu'un mélange d'arsenic et d'acide arsénieux.

DE L'ACIDE ARSÉNIEUX. As O^3. Équivalent = 1237,50.

Cet acide, connu aussi sous les noms d'*arsenic blanc*, de *mort aux rats*, d'*oxyde blanc d'arsenic*, existe très-rarement à l'état de liberté ; cependant on en trouve en Bohême à l'état de cristaux blancs, transparents, et en Hesse, sous forme de poudre blanche. Celui du commerce provient du grillage des minerais de cobalt arsenical.

L'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques, l'acide *vitreux* et l'acide *opaque*.

Il est en masses blanches opaques, ou vitreuses s'il est récemment fondu, demi-transparentes, inodores ; il est jaune ou d'un jaune rougeâtre lorsqu'il contient du sulfure d'arsenic ; sa saveur est âpre, avec un arrière-goût douceâtre ; lorsqu'on le réduit en poudre, il a quelque ressemblance avec le sucre pulvérisé ; son poids spécifique est de 3,7385 s'il est transparent, et de 3,699 s'il est opaque, d'après M. Guibourt. Chauffé sous la pression ordinaire, il se volatilise sans fondre, et vient se condenser sous forme d'une croûte blanche, si le vase de condensation est fortement chauffé, ou bien en cristaux octaédriques isolés, si l'air circule dans le récipient qui reçoit ses vapeurs. Il peut également cristalliser en prismes très-minces, transparents, et offrir ainsi un nouvel exemple de *dimorphie ;* du moins Wohler dit en avoir trouvé en quantité considérable dans un four à griller le cobalt, quoiqu'il n'ait pas encore pu l'obtenir sous cette forme, soit en sublimant, soit en dissolvant dans l'eau l'acide arsénieux tétraédrique ou octaédrique. Il se liquéfie lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé, et donne un liquide incolore et transparent.

Il n'est point décomposé par la chaleur, qui tend à transformer l'acide *opaque* en acide *vitreux;* tandis que le froid fait revenir l'acide vitreux à l'état d'acide opaque. Le gaz *oxygène* ne lui fait éprouver aucune altération. Exposé à l'*air,* l'acide transparent devient de plus en plus opaque, phénomène attribué par Wœhler à la dimorphie de l'acide arsénieux, c'est-à-dire à ce que le cristal d'une forme se trouve changé en un agrégat de beaucoup d'individus de l'autre forme. Chauffé avec du *soufre*, il lui cède son oxygène, et l'on obtient du gaz acide sulfureux et du sulfure d'arsenic.

Exposé sur des *charbons* ardents, il se décompose et fournit de l'arsenic, qui se répand dans l'atmosphère sous forme de vapeurs épaisses, brunâtres, d'une odeur alliacée; ces vapeurs, en absorbant l'oxygène de l'air à mesure qu'elles montent dans l'atmosphère, passent à l'état d'acide arsénieux *blanc.* Si, au lieu de chauffer l'acide arsénieux sur des charbons ardents, on le chauffe dans un creuset, sur une lame de fer ou de cuivre que l'on a fait rougir, il se volatilise sous forme de vapeurs *blanches,* sans se décomposer, et *n'exhale* point d'odeur alliacée.

Une lame de cuivre bien décapée, placée à quelques millimètres audessus du charbon rouge, sur lequel on a mis de l'acide arsénieux, se recouvre d'une couche *brune* d'arsenic; si, au contraire, la lame de cuivre est distante de 6 ou 8 centimètres du même charbon, la couche dont elle se recouvre est *blanche* et formée de l'acide arsénieux qui s'est produit par l'action de l'oxygène de l'air sur l'arsenic.

Le gaz *hydrogène,* à l'aide de la chaleur, décompose l'acide arsénieux en donnant pour produit de l'eau, de l'arsenic, et de l'arséniure d'hydrogène

Le *chlore*, le *brome* et l'*iode,* en déplacent l'oxygène, et forment du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'arsenic. Le *phosphore* décompose aussi l'acide arsénieux; il y a formation de phosphure d'arsenic et d'acide phosphorique ou phosphoreux, selon la quantité de phosphore employée.

L'acide arsénieux, réduit en poudre fine et mêlé avec son volume de *charbon* et de *potasse,* se décompose facilement par la chaleur et donne l'arsenic; l'expérience peut être faite dans un tube de verre long, tiré à la lampe par une de ses extrémités, de manière qu'il ne présente qu'une très-petite ouverture : l'arsenic volatilisé vient adhérer aux parois internes du tube, à 4 ou 6 centimètres de son fond, en formant sur ce tube une sorte d'anneau ayant un bel éclat métallique.

L'acide arsénieux est peu soluble dans l'eau froide; à la température de 100°, ce liquide en dissout beaucoup plus : un litre d'eau (1,000 gram-

mes) à 100° en contient 110 grammes. A 12°, d'après M. Bussy, l'acide *vitreux* est trois fois plus soluble que l'acide *opaque ;* toutefois le premier perd une partie de sa solubilité par la pulvérisation. L'acide *opaque* se change en acide *vitreux* par une ébullition prolongée, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. La dissolution de l'acide opaque rougit plus lentement le tournesol que celle de l'acide vitreux; si la pâte avec laquelle on a préparé le tournesol contient beaucoup de chaux, comme cela a lieu avec la pâte du commerce, il faut employer une grande quantité d'acide pour déterminer le changement de couleur. L'acide arsénieux dissous précipite l'eau de chaux en blanc, et non pas en noir, comme l'ont indiqué plusieurs auteurs de médecine légale; ce précipité, formé de chaux et d'acide arsénieux, est soluble dans un excès de ce dernier corps. Le gaz acide sulfhydrique pur, ou l'eau dans laquelle il est dissous, le jaunissent, et en précipitent, au bout de quelques heures, du sulfure jaune d'arsenic soluble dans l'ammoniaque = $As\,S^3$: ici l'oxygène de l'acide arsénieux s'est combiné avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique pour former de l'eau, tandis que le soufre s'est uni au métal. On peut, à l'aide de ce réactif, découvrir l'acide arsénieux dans un liquide qui n'en contient que $1/_{100000}$; la précipitation a lieu instantanément, lorsqu'on chauffe légèrement le mélange ou qu'on y ajoute une petite quantité d'acide chlorhydrique, d'acide azotique, sulfurique, etc. Les sulfures peuvent lui communiquer une couleur jaune, suivant la proportion où ils sont employés, mais ils ne le troublent en aucune manière, à moins qu'on ne verse dans le mélange quelques gouttes d'acide azotique, chlorhydrique, etc., qui, en séparant le métal du sulfure, mettent le soufre à nu : alors on obtient le même précipité jaune doré. Mis dans un appareil *dit* de Marsh, en activité, il fournit presque instantanément de l'arséniure d'hydrogène gazeux, dont on retire, à volonté, des taches arsenicales ou un anneau (voy. *Arséniure d'hydrogène*). L'acide arsénieux, chauffé avec presque toutes les bases et de l'eau, donne des sels qui sont des *arsénites*.

Plusieurs acides dissolvent l'acide arsénieux, et les dissolutions évaporées fournissent des cristaux que l'on a considérés comme des sels ayant pour base cet acide, mais qui ne sont autre chose que de l'acide arsénieux *mêlé* avec une petite quantité de l'acide du liquide qui les tenait tous deux en dissolution (Berzelius).

L'acide *azotique* et l'*eau régale* transforment l'acide arsénieux en acide arsénique. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant le change en chlorure d'arsenic volatil = $As\,Cl^3$. Rose a fait voir qu'en dissolvant de l'acide arsénieux *vitreux* dans de l'acide chlorhydrique étendu et

bouillant, l'acide cristallise par le refroidissement sous forme d'octaèdres réguliers, et que le dépôt de chaque cristal est accompagné d'une émission de lumière; par l'agitation du flacon, le nombre des cristaux augmente, ainsi que l'intensité de la lumière; lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant 48 heures. L'acide arsénieux *opaque*, dissous dans l'acide chlorhydrique, ne dégage point de lumière en cristallisant; les cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux sont dans le même cas; d'où il suit que l'acide arsénieux *vitreux* se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux, et ne se transforme en acide *opaque* qu'au moment même de la cristallisation.

Caractères distinctifs. 1° Action de l'acide solide sur des charbons ardents et sur un mélange de charbon et de potasse; 2° décomposition de sa dissolution aqueuse par l'acide sulfhydrique; 3° il donne de l'arsenic lorsqu'on le décompose dans un flacon (appareil dit de Marsh).

Il est formé de 75,75 d'arsenic et de 24,25 d'oxygène.

On emploie l'acide arsénieux pour faire le vert de Scheele, pour purifier le platine; quelquefois aussi on s'en sert dans la fabrication du verre pour hâter la vitrification; il sert à transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde. On l'emploie aussi pour préparer la pâte autorisée par le gouvernement comme *mort aux rats*, et que l'on obtient en faisant fondre 1,000 grammes de suif et en ajoutant 1,000 grammes de farine, 100 d'acide arsénieux, 10 de noir de fumée, et 1 d'essence d'anis. Elle est moins efficace que la pâte phosphorée (voy. p. 80); il se pourrait même que dans l'intention de commettre un crime, on cherchât à extraire l'acide arsénieux de cette pâte; il suffirait pour cela de la traiter par l'eau froide et surtout bouillante. M. Aug. Duboys a proposé avec raison d'ajouter à la pâte autorisée par le gouvernement 6 grammes de sulfate de protoxyde de fer, 12 grammes de noix de galle, et 4 de bicarbonate de soude finement pulvérisés. Ce mélange ne pourrait être administré ni dans l'eau, ni dans du vin, ni dans du lait, ni dans du bouillon, en un mot, dans aucune boisson, sans que l'on s'en aperçût aussitôt. Il constitue aussi une excellente *poudre aux mouches* (*Journ. de pharm.*, décembre 1849).

L'acide arsénieux fait partie de la pâte arsenicale du frère Côme, dont on se sert souvent pour cautériser les ulcères cancéreux de peu d'étendue. Les expériences de M. Smith, l'observation rapportée par M. Roux, et plusieurs autres recueillies par des personnes dignes de foi, prouvent que l'application extérieure de ce médicament peut être suivie

des symptômes les plus funestes et même de la mort, lorsqu'il est employé à trop forte dose, ou qu'il entre dans sa composition une trop grande quantité d'acide arsénieux : c'est à tort que plusieurs praticiens s'obstinent à soutenir le contraire. L'acide arsénieux entre dans la composition de la solution minérale de Fowler, que l'on a employée quelquefois avec succès dans les fièvres intermittentes rebelles au quinquina, dans les névralgies périodiques, les affections cancéreuses, et certaines maladies de la peau invétérées; on en administre 10, 15 ou 20 gouttes dans une demi-tasse de liquide, trois fois par jour, sans avoir égard aux heures des paroxysmes. (Il est inutile de faire remarquer combien ce médicament doit être employé avec prudence.) Pour obtenir cette teinture, on fait bouillir dans un matras 2 grammes d'acide arsénieux parfaitement pulvérisé, autant de carbonate de potasse du commerce, et 250 grammes d'eau distillée. Lorsque la dissolution est complète, on ajoute à l'arsénite formé 16 grammes d'esprit de lavande composé et une assez grande quantité d'eau pour qu'il y ait 500 grammes de liquide. Quelquefois aussi on emploie l'acide arsénieux dissous dans l'eau.

Empoisonnement. L'action de l'acide arsénieux sur l'économie animale est des plus délétères. Quel que soit le tissu sur lequel il ait été appliqué, il est absorbé, porté dans le sang et dans tous nos organes; il détermine la mort en altérant le sang et en agissant sur le système nerveux, les organes de la circulation, et le canal digestif. L'empoisonnement qu'il occasionne revêt ordinairement deux formes différentes: la forme avec *réaction,* chaleur à la peau, fièvre, avec un pouls fort et plein, et la forme *cholérique,* avec un pouls petit et très-fréquent, refroidissement de la peau, sueurs froides, etc. Quant aux lésions du canal digestif, elles peuvent n'être pas très-marquées; cependant il est des cas où les tissus de ce canal sont très-enflammés, ecchymosés et même scarifiés; on remarque aussi souvent des colorations rouges, des taches ecchymosées sur les colonnes charnues des ventricules du cœur ou dans les oreillettes. — Lorsqu'il s'agira de rechercher un composé arsenical dans un des organes où il a été porté par absorption, on choisira de préférence le foie, parce que c'est de tous les viscères celui qui en contient le plus, ainsi que je l'ai démontré. On détruira la matière organique (200 grammes), à l'aide d'un courant de chlore, agent dont j'ai indiqué les avantages pour cet objet dès l'année 1820 (voy. mon mémoire dans le *Nouveau journ. de méd.*); on ne cessera de faire passer du chlore gazeux que lorsque le foie sera transformé complétement en une matière blanche comme caséeuse. Le liquide qui se trouvera mêlé avec cette matière contiendra l'acide arsénique, provenant de l'oxydation de l'acide arsé-

nieux par l'oxygène de l'eau que le chlore aura décomposée; on le filtrera, on lavera à plusieurs reprises avec de l'eau la matière restée sur le filtre, et l'on chauffera l'ensemble de ces liquides à une douce chaleur, afin de chasser l'excès de chlore. Dans cet état, on l'introduira dans un flacon avec du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau (appareil dit de Marsh), et quelques secondes après, on recueillera sur une assiette de porcelaine de nombreuses taches arsenicales, et même, si l'on veut, un anneau arsenical (voy. *Arséniure d'hydrogène*). Quoi qu'on ait pu dire, il n'est pas indispensable d'obtenir cet anneau, si l'on a parfaitement constaté, à l'aide des caractères physiques et chimiques, que les taches sont formées par de l'arsenic : c'est un fait sur lequel les médecins et les chimistes n'élèvent pas le moindre doute aujourd'hui (1). S'il s'agissait de découvrir la présence de l'arsenic dans l'urine, *liquide avec lequel* le décomposé arsenical absorbé est *en très-grande partie expulsé* de l'économie animale, on introduirait l'urine dans un flacon dit de Marsh, avec addition de 40 à 60 grammes d'huile pour empêcher la mousse de se former, et souvent on obtiendrait des taches arsenicales; s'il n'en

(1) Dans la séance du 12 juillet 1841, M. Regnault s'exprimait ainsi devant l'Institut : « La commission a *proscrit complétement* la méthode des taches dans les instructions qu'elle a données. » Et plus loin : « Aux yeux de la commission, l'appareil de Marsh, considéré comme moyen de production des taches, est *donc sans valeur.* » (Voyez *Comptes rendus*, n° 2, t. XIII.) Ces assertions, si évidemment contraires à la vérité, et sur lesquelles se sont appuyés, pour discuter à perte de vue, des hommes incompétents, tels que MM. Flandin et Danger, ont été depuis implicitement rétractées par M. Regnault lui-même, qui a adopté la manière de voir que j'avais constamment soutenue. Voici en effet ce qu'il a écrit en 1849, huit ans après, dans son ouvrage intitulé *Cours élémentaire de chimie*, p. 328, t. Ier : « On peut couvrir une soucoupe de taches arsénieuses, et recueillir une quantité d'arsenic *suffisante pour constater les caractères de ce corps.* » Et plus loin : « Il peut, en effet, se produire des taches sur la soucoupe de porcelaine, lors même que le gaz ne renferme pas la moindre trace d'arsenic; *mais il est toujours facile de s'assurer* si ces taches sont *arsenicales*, en les soumettant à des épreuves chimiques convenables. » Il dit encore, en donnant les caractères des *arséniates* et des *arsénites* (voy. p. 99 du t. II) : « *Les dissolutions de ces sels produisent des taches arsenicales dans l'appareil de Marsh.* » Il n'est pas fait mention de l'anneau arsenical. Les assertions émises par M. Regnault, à la séance du 12 juillet 1841, n'étaient pas de nature, on le voit, à faire proscrire la méthode des taches : aussi il n'est pas un expert qui, depuis 1841, n'ait cherché à obtenir des taches pour établir l'existence de l'empoisonnement par un composé arsenical : plusieurs d'entre eux ont même négligé de recueillir un anneau arsenical, tant la preuve de la présence de l'arsenic sous forme de *taches exclusivement* leur a paru péremptoire.

était pas ainsi, on évaporerait jusqu'à siccité, dans une capsule de porcelaine, avec quelques centigrammes de potasse pure, *une autre portion* d'urine; lorsque la matière serait légèrement carbonisée, on la traiterait par l'eau distillée bouillante, qui dissoudrait l'arsénite de potasse formé; la dissolution filtrée serait alors soumise à l'action du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau, dans le flacon dit de Marsh, et ne tarderait pas à fournir des taches arsenicales. L'examen de l'urine, dans l'empoisonnement par les composés d'arsenic, fournit souvent des renseignements précieux (voy. ma *Médecine légale,* tome III, 4e édition).

Le meilleur moyen que l'on puisse mettre en usage d'abord, pour combattre les accidents occasionnés par l'acide arsénieux, consiste à faire évacuer par haut et par bas; le blanc d'œuf délayé dans l'eau tiède, pouvant être administré *promptement,* remplit bien cette indication. Quant à la magnésie et au sesquioxyde de fer, tant prônés contre cette intoxication, je les crois beaucoup moins utiles qu'on ne l'a dit (voy. *Magnésie* et *Sesquioxyde de fer*). Dès que l'on peut présumer que l'acide arsénieux a été expulsé par les vomissements et par les selles, il faut recourir à des *diurétiques,* qui tendront incessamment à éliminer avec l'urine tout le poison que les organes retenaient après son absorption. Quatre ou cinq litres d'eau de Seltz, 10 ou 12 grammes d'azotate de potasse, mêlé avec un quart de litre de vin blanc, rempliront parfaitement le but (voy. mes expériences, t. I de ma *Toxicologie,* 4e édition).

Extraction. On obtient l'acide arsénieux, ainsi que je l'ai déjà dit, lorsqu'on grille les minerais de cobalt arsenical; l'arsenic absorbe l'oxygène de l'air par l'élévation de la température, passe à l'état d'acide arsénieux qui se sublime; mais comme il n'est pas pur, on le sublime de nouveau dans des vases de fonte.

DE L'ACIDE ARSÉNIQUE. AsO^5. **Équivalent** = 1437,50.

L'acide arsénique ne se trouve jamais pur dans la nature, il y existe combiné avec quelques oxydes métalliques à l'état d'arséniate. Il est solide, blanc, doué d'une saveur métallique, caustique, désagréable; il rougit fortement l'*infusum* de tournesol; son poids spécifique est de 3,391. A l'état d'*hydrate,* il peut être obtenu en gros cristaux.

Exposé à l'action du calorique dans des vaisseaux fermés, il ne se volatilise point; il fond, se vitrifie, et se décompose en oxygène et en acide arsénieux volatil. Il attire l'humidité de l'air; du reste il n'éprouve de la part de cet agent et du gaz oxygène aucune altération chimique.

Mis sur les charbons ardents, il se boursoufle, perd toute son humidité, et devient opaque; bientôt après il est décomposé par le charbon, qui lui enlève son oxygène, et le fait passer à l'état d'arsenic, lequel se volatilise et répand une odeur alliacée. Traité par le charbon et par la potasse, il donne, comme l'acide arsénieux, de l'arsenic. Tous les corps simples non métalliques réagissent sur l'acide arsénique de la même manière que sur l'acide arsénieux. Il se dissout très-bien dans deux parties d'eau froide; le *solutum* rougit l'*infusum* de tournesol et le sirop de violettes; évaporé jusqu'en consistance sirupeuse, il donne, d'après Mitscherlich, au bout d'un certain temps, des cristaux volumineux. Il fournit de l'arsenic, sous forme de taches ou d'anneau, quand on fait agir sur lui le gaz hydrogène naissant dans l'appareil *dit* de Marsh. Il précipite en blanc les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, qu'il transforme en arséniates insolubles. L'acide sulfhydrique gazeux ou dissous dans l'eau agit sur lui comme sur le *solutum* d'acide arsénieux, mais beaucoup plus lentement, à moins qu'on ne chauffe, surtout après avoir ajouté une ou deux gouttes d'acide sulfureux. Il s'unit à la plupart des oxydes métalliques, et forme des sels.

Il est sans usages.

Caractères distinctifs. 1° Action sur les charbons ardents et sur un mélange de charbon et de potasse; 2° décomposition de sa dissolution aqueuse par l'acide sulfhydrique; 3° séparation de l'arsenic dans l'appareil dit de Marsh.

Il est formé de 65,22 d'arsenic et de 34,78 d'oxygène.

Son action sur l'économie animale est encore plus énergique que celle de l'acide arsénieux.

Préparation. On fait chauffer dans une cornue de verre, à laquelle on adapte une allonge et un récipient bitubulé, un mélange d'une partie d'acide arsénieux bien pulvérisé, de deux parties d'acide chlorhydrique liquide concentré, et de quatre parties d'acide azotique à 34 degrés. L'acide arsénieux, qui, à raison de sa force de cohésion, n'enlèverait l'oxygène à l'acide azotique qu'avec difficulté, se dissout dans l'acide chlorhydrique, se divise, et peut alors être transformé en acide arsénique au moyen de l'oxygène de l'acide azotique : aussi se dégage-t-il beaucoup de gaz bioxyde d'azote. Lorsque la liqueur est presque en consistance sirupeuse, on la retire et on continue à l'évaporer dans un creuset de platine : le produit solide que l'on obtient est l'acide arsénique.

DES ACIDES COMPOSÉS D'OXYGÈNE ET DE CYANOGÈNE.

Ces acides sont au nombre de trois, savoir :

L'acide cyanique	Cy O, HO	*monobasique.*
L'acide fulminique....	$Cy^2\ O^2$, 2 HO	*bibasique.*
L'acide cyanurique....	$Cy^3\ O^3$, 3 HO	*tribasique.*

Ils offrent donc la même composition en centièmes ; ils ne diffèrent que par leur équivalent.

DE L'ACIDE CYANIQUE HYDRATÉ. Cy O, HO. **Équivalent** = 537,50.

L'acide cyanique hydraté n'a été obtenu qu'en 1829, par Wœhler, qui l'a décrit conjointement avec Liébig en 1831. Il est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur extrêmement pénétrante et piquante, semblable au vinaigre radical ; il est très-volatil. Sa vapeur a une réaction très-acide sur le papier de tournesol, elle est inflammable ; elle excite un fort larmoiement, et cause sur les mains une douleur vive et cuisante ; il suffit de la plus petite goutte de cet acide pour produire une ampoule blanche sur la peau. Il est très-peu stable : à peine le vase qui le contient a-t-il pris la température ordinaire, que l'acide semble laiteux, commence à bouillir en s'échauffant spontanément et fortement ; il devient pâteux, et il se produit dans la masse des explosions d'une telle force, qu'elle est projetée de tous côtés, et qu'on s'attend à chaque moment que le vase soit brisé en mille pièces. Après cette décomposition spontanée, on trouve l'acide liquide transformé en une *substance très-sèche,* compacte, et d'une *blancheur éclatante,* la *cyamélide,* qui offre la même composition en centièmes que lui, mais dont l'arrangement moléculaire est différent.

L'*eau* absorbe rapidement la vapeur d'acide cyanique, qui se trouve transformée en bicarbonate d'ammoniaque

$$\underbrace{C^2\ Az,\ O,\ HO}_{\text{A. cyanique.}} = \underbrace{H^3\ Az,\ HO}_{\text{Ammoniaque.}},\ \underbrace{2\ CO^2}_{\text{A. carbonique.}}$$

Si l'acide cyanique est en excès, bientôt la température s'élève, il y a effervescence et dégagement d'acide carbonique ; si alors on évapore le liquide jusqu'à une certaine consistance, il se solidifie en une masse blanche opaque, dont on retire, par l'alcool, des cristaux d'*urée* $H^4\ C^2 Az^2\ O^2$, et de l'acide cyanurique insoluble (cyamélide). Il suit de

tout ce qui précède sur l'action de l'eau, que puisqu'il y a eu formation d'acide carbonique et d'ammoniaque, l'eau et l'acide cyanique ont été en partie décomposés, qu'il s'est produit du carbonate d'ammoniaque, lequel a été à son tour décomposé par *une partie* d'acide cyanique qui a chassé l'acide carbonique et a formé de *l'urée.* Voici cette dernière réaction :

$$\underbrace{H^3 Az, HO, C^2 Az O}_{\text{Cyanate d'ammoniaque.}} = \underbrace{H^4 C^2 Az^2 O^2}_{\text{Urée.}}$$

Une autre portion d'acide cyanique a été changée en *cyamélide.*

Si l'on fait passer de la vapeur d'acide cyanique sur des morceaux de *glace,* ceux-ci fondent rapidement, et l'on obtient une dissolution aqueuse d'acide cyanique qui, du reste, ne tarde pas à se décomposer, comme je viens de le dire, dès qu'il a pris la température de l'air environnant.

Si l'on fait arriver dans un récipient bien sec de la vapeur d'acide cyanique et du gaz ammoniac bien desséché, il se forme du sous-cyanate d'ammoniaque pulvérulent, cristallin et très-léger, *et non de l'urée ;* par la plus légère action de la chaleur, ce sel, solide ou dissous dans l'eau, perd son excès d'ammoniaque et se change en cyanate d'ammoniaque (*urée*). Tout autre cyanate, celui de plomb ou d'argent, décomposé par l'ammoniaque ou par le sel ammoniac, fournit également un sous-cyanate d'ammoniaque qui a besoin, pour être converti en cyanate (*urée*), de perdre une portion d'alcali.

La vapeur d'acide cyanique est rapidement absorbée par l'alcool absolu; il y a élévation de température, ébullition sans dégagement de gaz, et il se précipite des cristaux blancs composés d'acide cyanique, d'alcool et d'eau de cristallisation (*éther cyanique*). (Voy. *Éther cyanique,* t. II.)

L'acide cyanique forme avec les bases des cyanates = MO, Cy O.

Préparation de l'acide cyanique hydraté. On expose l'acide cyanurique pur à la chaleur de l'eau bouillante, pour le priver de son eau de cristallisation ; on l'introduit après dans une petite cornue qu'on chauffe peu à peu, jusqu'à ce qu'enfin elle commence à rougir. On adapte au col de la cornue un récipient, et on l'entoure d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin ; bientôt il distille un liquide incolore, qui ordinairement est légèrement troublé par une substance blanche surnageante; cette liqueur est l'acide cyanique hydraté.

$$Cy^3 O^3, 3 HO = 3 Cy O, HO$$

Il prend encore naissance quand on fait passer du cyanogène dans la dissolution d'un alcali, quand on chauffe les composés du cyanogène avec de l'azotate de potasse, dans la décomposition des matières azotées par le feu, etc.

DE L'ACIDE FULMINIQUE. Cy^2O^2, 2 HO.

L'acide fulminique n'a pas encore été isolé des fulminates qui le renferment, parce qu'il se décompose aussitôt qu'il est mis en liberté; il est isomère de l'acide cyanique, sa composition n'en diffère que par la condensation des éléments. Cependant quelques propriétés le distinguent encore de ce dernier : ainsi le cyanate d'argent ne brûle que faiblement lorsqu'on le chauffe, tandis que le fulminate peut à peine être touché sans faire explosion ; les cyanates sont décomposés par l'eau, les fulminates ne le sont pas. (Voy. *Fulminates.*)

DE L'ACIDE CYANURIQUE. Cy^3O^3, 3 HO.

L'acide cyanurique a été décrit par Sérullas, en 1828, sous le nom d'acide *cyanique*. Il est toujours le produit de l'art, et résulte, suivant Liebig et Wœlher, qui lui ont donné ce nom, de trois équivalents de cyanogène, de trois d'oxygène, et de trois d'eau. Sérullas n'avait aucunement fait mention de la présence de l'hydrogène dans cet acide. Il est solide, cristallisable en rhombes brillants, transparents, d'une saveur bien marquée, rougissant le papier de tournesol, un peu moins denses que l'acide sulfurique, volatils un peu au-dessus du terme de l'ébullition du mercure, en aiguilles brillantes. L'acide *anhydre* cristallise en octaèdres réguliers. Quand on chauffe de l'acide cyanurique trihydraté dans une cornue, on obtient bientôt de l'acide cyanurique non décomposé; une autre partie moins considérable se décompose sans laisser de charbon, et fournit de l'acide *cyanique hydraté,* qui se condense dans le récipient sous forme d'un liquide transparent, pourvu qu'on refroidisse beaucoup le récipient : en effet,

$$\underbrace{C^6\,Az^3\,O^3,\ 3\,HO}_{\text{Acide cyanurique.}} = \underbrace{3C^2\,AzO,\ HO}_{\text{Acide cyanique.}}$$

c'est-à-dire trois équivalents d'acide cyanique hydraté.

Si on dirige les vapeurs que donne l'acide cyanurique dans un récipient contenant de l'ammoniaque caustique, il se forme du sou-scyanate

d'ammoniaque, qui, par la plus légère élévation de température, perd une portion d'alcali et passe à l'état de cyanate (*urée*). L'acide cyanurique est inaltérable par les acides sulfurique et azotique, dans lesquels il se dissout à l'aide de la chaleur. Il fournit, avec les bases, des cyanurates qui peuvent être dissous, évaporés par ébullition, redissous et cristallisés plusieurs fois *sans éprouver d'altération ;* on sait aussi que les cyanurates de potasse, de baryte, d'ammoniaque et d'argent, les seuls que Sérullas ait examinés jusqu'à présent, ne sont point fulminants.

On obtient l'acide cyanurique en décomposant, à la température de l'ébullition, le perchlorure de cyanogène par beaucoup d'eau :

$$\underbrace{Cy^3Cl^3, 3HO}_{\text{Perchlorure.}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{A. chlorhydr.}}, \underbrace{Cy^3, O^3}_{\text{A. cyanurique.}}$$

On le prépare aussi en décomposant par la chaleur l'acide urique ou l'urée, ou en traitant le mélam, la mélamine, l'ammélide et l'ammé-line, par les acides. (Voy. *Ann. de chim. et de phys.,* août 1828.)

DE L'ACIDE CYANURIQUE INSOLUBLE (CYAMÉLIDE). C^2AzO, HO.

Liebig et Wöhler ont désigné ainsi la substance blanche, solide, qui se produit par la décomposition de l'acide cyanique dans l'eau (voy. *Acide cyanique,* p. 216). Il est très-sec, compacte, et d'une blancheur éclatante; il est insoluble dans l'eau, dans les acides azotique et chlorhydrique; l'acide azotique fumant et l'eau régale ne le décomposent même pas. La potasse caustique le dissout facilement; la dissolution évaporée donne du cyanurate de potasse, et il se dégage du carbonate d'ammoniaque. Distillé, l'acide cyanurique insoluble sec ne fournit que de l'acide cyanique hydraté, absolument comme l'acide cyanurique. On l'obtient comme il a été dit à la page 216, en parlant de la décomposition de l'acide cyanique par l'eau.

DE L'ACIDE CYANILIQUE. $C^6Az^3O^3, 3HO$.

L'acide cyanilique a été décrit, en 1834, par Liebig, qui l'a obtenu en faisant bouillir, avec de l'acide azotique concentré, le *mellon* préparé par la voie sèche au moyen du sulfocyanure de potassium et du chlore. Il a la même composition que l'acide cyanurique, et comme lui se transforme, par la distillation, en acide cyanique hydraté. Il est solide et cristallisé en lames nacrées très-blanches. Il a été peu étudié.

DES ACIDES SULFAZOTÉS.

Les acides sulfazotés peuvent être considérés comme étant composés d'un équivalent d'acide azoteux, de trois équivalents d'eau, et d'un certain nombre d'équivalents d'acide sulfureux. On les obtient en faisant arriver un courant d'acide sulfureux dans une dissolution concentrée d'azotite de potasse. Ils n'existent guère qu'à l'état de sel, combinés avec la potasse; l'acide sulfazidique seul a pu être isolé. Voici les noms et la composition de ceux qui sont le résultat de l'action directe de l'acide sulfureux sur l'azotite de potasse :

	$SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^8\ S$
	$2\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{10}\ S^2$
Acide sulfazeux. . . .	$3\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{12}\ S^3$
Acide sulfazique. . . .	$4\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{14}\ S^4$
Acide sulfazotique. . .	$5\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{16}\ S^5$
	$6\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{18}\ S^6$
	$7\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{20}\ S^7$
Acide sulfammonique.	$8\ SO^2, AzO^3, 3\ HO$	=	$H^3\ AzO^{22}\ S^8$

Les acides qui résultent de la transformation des précédents sont les suivants :

Acide métasulfazilique. . . .	$H^3\ AzO^{20}\ S^6$
Acide sulfazilique.	$H^3\ AzO^{12}\ S^4$
Acide sulfazidique.	$H^3\ AzO^7\ S^2$
Acide métasulfamidique. . .	$H^3\ AzO^{16}\ S^6$
Acide sulfamidique.	$H^3\ AzO^{10}\ S^4$

Les acides sulfazotés ne sont stables qu'en présence d'une base énergique; aussi se décomposent-ils lorsqu'on cherche à les isoler ou à les combiner à une base moins forte que la potasse; aucun d'eux ne se combine avec la soude. Sous l'influence d'une légère chaleur ou par l'action de l'eau bouillante, ils se transforment en acide sulfurique et en ammoniaque, et il se dégage de l'oxygène ou de l'acide sulfureux.

Exemples. L'acide sulfazeux $= H^3\ AzS^3\ O^{12}$ donne $H^3Az, 3\ SO^3, O^3$. L'acide sulfammonique $= H^3\ AzS^8\ O^{22}$ fournit $H^3Az, 6\ SO^3, 2SO^2$ (voyez, pour plus de détails, le mémoire de Frémy; *Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XV).

M. Pelouze était parvenu, dès l'année 1835, à produire de l'acide *azosulfurique* $= Az\ SO^4$, en faisant réagir du gaz bioxyde d'azote sur les sulfites alcalins à une température de — 10 à — 20°. Cet acide n'a pu être retiré de ses combinaisons. (*Ann. de phys. et de chim.*, t. LX.)

DES COMPOSÉS DE FLUOR ET D'UN CORPS SIMPLE NON MÉTALLIQUE.

DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE. H Fl. **Équivalent** = 252,30.

Acide fluorhydrique gazeux. — Il est anhydre et gazeux à la température de — 12° c. et à la pression ordinaire de l'atmosphère; il est extrêmement fumant par suite de sa grande affinité pour l'eau; il attaque très-peu le verre. On l'obtient à l'aide de l'acide phosphorique anhydre. (Louyet, *Journ. de pharm.*, septembre 1847.)

Acide fluorhydrique hydraté. — Il n'a jamais été trouvé dans la nature. Préparé par l'art, il se présente sous forme d'un liquide incolore, d'une odeur très-pénétrante et d'une saveur caustique insupportable; il rougit l'*infusum* de tournesol avec beaucoup d'énergie; son poids spécifique est de 1,06.

Il entre en ébullition à environ 30°, et il ne se congèle pas à 20°—0° d'après Berzelius. Le gaz *oxygène* et les corps *simples non métalliques* n'exercent sur lui aucune action. Exposé à l'*air*, il répand des vapeurs blanches très-épaisses. L'*eau* se combine avec lui en toutes proportions : chaque goutte d'acide que l'on fait tomber dans ce liquide développe une chaleur telle, que l'on entend un bruit semblable à celui qui se produirait si l'on y plongeait un fer rouge; en sorte qu'il y aurait du danger à verser dans l'eau une certaine quantité d'acide fluorhydrique à la fois. Il n'agit point sur les *oxydes de carbone, de phosphore et d'azote*, ni sur les *acides* précédemment étudiés, excepté sur l'acide silicique. Si on le soumet à l'action de la pile voltaïque, il répand des vapeurs épaisses et se décompose; le gaz hydrogène se porte vers le pôle négatif, tandis que le fluor, attiré par le fluide positif, se combine avec le fil de platine qui est à l'extrémité de ce pôle, le corrode, et forme une poudre couleur de chocolat, dont on ignore la composition.

Il présente la plus grande analogie avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique; aussi le regarde-t-on comme formé de volumes égaux de fluor et d'hydrogène sans condensation.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'eau; 3° il corrode fortement le verre; dans ce cas, il se décompose; son hydrogène se combine avec l'oxygène de l'acide silicique, et le fluor s'empare du silicium, avec lequel il forme de l'acide fluosilicique.

Il est composé de 95,05 de fluor et de 4,95 d'hydrogène.

Scheele est le premier chimiste qui ait parlé de l'acide fluorique,

mais il n'avait pas été obtenu concentré avant les recherches de Gay-Lussac et Thénard. M. Louyet a démontré qu'il n'était pas anhydre, même dans son plus grand état de concentration. Ampère a indiqué qu'il était formé d'hydrogène et d'un autre corps, et Davy a fait un très-grand nombre d'expériences à l'appui de cette assertion. Il est employé pour graver sur le verre (voy. *Verre*).

Préparation. (Planche 6, fig. 2.) On prend une cornue de platine composée de deux pièces *A, B,* entrant à frottement l'une dans l'autre; on introduit dans la moitié *A* une partie de fluorure de calcium blanc, cristallisé, pur, passé au tamis, et préalablement calciné (substance formée de fluor et de calcium, appelée encore *fluate de chaux*); on le délaye dans trois parties d'acide sulfurique concentré; on adapte la moitié supérieure *B* à la partie inférieure *A;* le col de cette cornue se rend dans un récipient en platine *E,* d'une forme particulière, que l'on entoure de glace et qui se termine par une très-petite ouverture; on dispose l'appareil sur un fourneau; on lute les deux pièces de la cornue avec de la terre, et la jointure du col avec du lut gras; on chauffe lentement, et l'on obtient dans le récipient de l'acide fluorhydrique liquide, tandis qu'il reste dans la cornue du sulfate de chaux; d'où il suit que le fluorure de calcium et une portion de l'eau contenue dans l'acide sulfurique ont été décomposés; le fluor s'est uni à l'hydrogène de l'eau pour former de l'acide fluorhydrique (fluorique), tandis que le calcium s'est combiné avec l'oxygène de ce liquide pour passer à l'état de chaux, qui reste dans la cornue combinée avec l'acide sulfurique. On démonte l'appareil pour en retirer l'acide et le conserver dans des flacons de platine *D* (pl. 5, fig. 4), dont le bouchon est extrêmement poli. Il faut éviter, 1° l'emploi de vases de verre, dont l'acide silicique serait dissous par l'acide; 2° celui de bouchons qui bouchent mal, car l'acide se dégagerait sous forme de vapeurs; 3° enfin le contact de ces vapeurs, qui sont excessivement caustiques. Si le fluorure de calcium employé renferme de l'acide silicique (silice), ce qui est assez ordinaire, on traitera l'acide fluorhydrique par une dissolution de fluorure de potassium, qui précipitera l'acide silicique sous forme de fluorure de potassium et de silicium; on décantera le liquide et on distillera. Si, comme il arrive souvent, le fluorure de calcium contenait du fluorure de plomb, il y aurait formation d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique, et par conséquent dépôt de soufre, qui rendrait l'acide trouble et laiteux jusqu'à ce ce que le soufre fût entièrement précipité. On est certain d'obtenir l'acide fluorhydrique pur en décomposant par l'acide sulfurique un fluorure préparé artificiellement, dont on a préalablement constaté la pureté.

DE L'ACIDE FLUOBORIQUE. Bo Fl^3. **Équivalent** = 855,55.

Le gaz acide *fluoborique* est constamment un produit de l'art : il est incolore, doué d'une odeur piquante et suffocante, analogue à celle du gaz acide chlorhydrique; il rougit l'*infusum* de tournesol avec énergie, et éteint les corps enflammés; son poids spécifique est de 2,37. Il n'est altéré par aucun des fluides *impondérables*, ni par l'*oxygène*, ni par aucun des corps *simples* étudiés jusqu'ici.

L'eau, à la température et à la pression ordinaires, peut dissoudre, d'après M. John Davy, sept cents fois son volume de ce gaz, ce qui fait environ deux fois son poids; d'où il résulte qu'il est beaucoup plus soluble que le gaz acide *chlorhydrique*. Si, au lieu de 700 volumes, on n'en mettait que 100 ou 150, l'eau et une partie du gaz seraient décomposés; il se précipiterait de l'acide borique, et il resterait en dissolution de l'acide fluorhydrique combiné avec l'acide fluoborique non décomposé. C'est à ce corps que quelques chimistes ont donné le nom d'acide *hydrofluoborique*. L'acide hydrofluoborique liquide concentré est limpide, fumant et très-caustique; il perd un cinquième du gaz qu'il renferme lorsqu'on le chauffe. Les oxydes de *carbone*, de *phosphore* et d'*azote*, ainsi que les *acides* précédemment étudiés, n'agissent point sur l'acide fluoborique.

Caractères distinctifs. 1° Il noircit à l'instant le bois et le papier en mettant leur carbone à nu; 2° il n'attaque pas le verre à la température ordinaire; 3° exposé à l'air ou à l'action de tout autre gaz humide, il s'empare avec avidité de l'eau qu'ils contiennent, et produit des *vapeurs excessivement épaisses*; en sorte qu'il peut servir avec le plus grand succès pour déterminer si un gaz est sec ou humide.

Il a été découvert en 1809 par MM. Gay-Lussac et Thénard. Il est sans usages.

Préparation. On chauffe jusqu'au rouge blanc, dans un canon de fusil fermé à l'une de ses extrémités, un mélange pulvérisé de deux parties de fluorure de calcium et d'une d'acide borique vitrifié; il se produit du borate de chaux et du gaz acide fluoborique que l'on recueille sur le mercure.

Théorie. Une partie de l'acide borique a été décomposée; l'oxygène s'est porté sur le calcium, et le bore s'est uni au fluor.

$$\underbrace{2\,Bo\,O^3}_{\text{Acide borique.}} , \underbrace{3\,Ca\,Fl}_{\text{Fluorure de calcium.}} = \underbrace{Bo\,Fl^3}_{\text{Acide fluoborique.}} , \underbrace{3\,CaO\,,\,Bo\,O^3}_{\text{Borate de chaux.}}$$

Par le procédé suivant, on obtient du gaz fluoborique contenant toujours du gaz fluosilicique. On introduit dans une petite fiole de *verre*, munie d'un tube recourbé, 2 parties de fluorure de calcium pur en poudre, et une partie d'acide borique vitrifié et pulvérisé; on les mêle intimement avec 12 parties d'acide sulfurique concentré, et on chauffe: quelques minutes après, le gaz se dégage et va se rendre sous des cloches remplies de mercure; on ne le recueille que lorsqu'il répand dans l'air des vapeurs excessivement épaisses, et il n'est pur que lorsqu'il est entièrement absorbé par l'eau (1). — *Théorie*. L'acide borique est décomposé; le bore s'unit au fluor et produit le gaz dont je parle; tandis que l'oxygène se porte sur le calcium et forme de la chaux, qui reste combinée avec l'acide sulfurique.

DE L'ACIDE FLUOSILICIQUE. $Si\ Fl^3$. **Équivalent** = 985,11.

Le silicium forme avec le fluor un acide particulier, connu depuis longtemps sous le nom d'acide *fluorique silicé*.

Propriétés de cet acide. Il ne se trouve jamais dans la nature; il se présente sous forme d'un gaz incolore, transparent, doué d'une odeur analogue à celle du gaz acide chlorhydrique, d'une saveur très-acide, rougissant l'*infusum* de tournesol, et éteignant les corps enflammés. Son poids spécifique est de 3,6. Il n'est décomposé ni par le calorique ni par les corps simples précédemment étudiés. Il peut être liquéfié par un froid très-vif et une pression considérable. Il répand des vapeurs blanches épaisses lorsqu'il est exposé à l'*air*. L'*eau* peut en absorber 265 fois son volume; mais elle le décompose en partie en se décomposant, et forme de l'acide silicique (silice) qui se précipite, et de l'acide fluorhydrique qui reste en dissolution, et qui est combiné à une portion d'acide fluosilicique non décomposé. On a désigné ce *solutum* sous le nom d'*acide hydrofluosilicique;* il est donc évident que l'hydrogène de l'eau s'est uni à une portion du fluor, tandis que son oxygène s'est combiné avec le silicium:

$$\underbrace{3\ Si\ Fl^3}_{\text{A. fluosilicique.}},\ \underbrace{3\ HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{3\ H\ Fl,\ 2\ Si\ Fl^3}_{\text{A. hyd. fluosilicique.}},\ \underbrace{Si\ O^3}_{\text{A. silicique.}}$$

(1) Si, au lieu d'une fiole et d'un tube de verre, on employait un petit appareil en plomb ou en platine, le gaz obtenu ne contiendrait pas d'acide fluosilicique, à moins que le fluorure de calcium employé ne renfermât de l'acide silicique (silice).

Caractères distinctifs. 1° Gaz incolore, répandant des vapeurs à l'air; 2° son action sur l'eau; 3° il n'attaque pas le verre.

Préparation. On place dans une fiole de verre, et mieux de plomb, munie d'un tube recourbé, un mélange d'une partie de fluorure de calcium (fluate de chaux), et d'une partie de sable réduit en poudre fine; on y ajoute 6 parties d'acide sulfurique concentré, et on soumet la fiole à une douce chaleur; le gaz se dégage aussitôt, et va se rendre dans des cloches préalablement disposées sur la cuve à mercure; il reste dans la fiole du sulfate de chaux.

Théorie. Le fluorure de calcium et l'acide silicique sont décomposés; le fluor s'unit au silicium pour former le gaz dont je parle, tandis que le calcium se combine avec l'oxygène de l'acide silicique, et passe à l'état de chaux, qui reste dans la fiole avec l'acide sulfurique.

DE L'ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE. $3\,H\,Fl,\ 2\,Si\,Fl^3$.

L'acide hydrofluosilicique contient toujours de l'eau; il est liquide, et d'une saveur acide franche qui n'offre rien de remarquable. On peut le concentrer par l'évaporation; mais arrivé à un certain point, il se décompose, du gaz fluosilicique se dégage, et il reste dans la liqueur de l'acide fluorhydrique. Ce fait explique pourquoi cet acide, qui n'exerce aucune action sur le verre quand il est étendu d'eau, le corrode cependant lorsqu'il est chauffé dans un vase de cette matière.

Les bases salifiables, si elles ne sont employées que dans la proportion nécessaire pour saturer l'acide hydrofluosilicique, forment des sels, la plupart solubles et cristallisables; si, au contraire, on en met un excès, il se précipite de l'*acide silicique* (silice), et il reste en dissolution un fluorure du métal contenu dans la base. L'acide hydrofluosilicique fournit, avec les sels neutres de potasse, de soude et de lithine, des précipités tellement gélatineux, qu'on a de la peine à les apercevoir d'abord; ces précipités sont formés d'acide hydrofluosilicique et de la base du sel. On peut aussi considérer ces corps comme des fluorures de silicium et du métal de la base. L'acide *borique* décompose cet acide, et en sépare une grande partie de l'acide silicique.

Préparation. On fait arriver dans de l'eau du gaz acide fluosilicique (fluorique silicé); il se dépose de l'acide silicique blanc, gélatineux; l'acide fluorhydrique formé dissout une portion d'acide fluosilicique non décomposé, et donne de l'acide hydrofluosilicique qui reste dans la liqueur. Il est évident qu'on ne peut expliquer ces phénomènes que par la décomposition de l'eau; en effet, l'hydrogène de l'eau transforme

le fluor en acide fluorhydrique, tandis que l'oxygène fait passer le silicium à l'état d'acide silicique. Il est important de mettre au fond de l'eau une certaine quantité de mercure, dans lequel on fait plonger le tube qui conduit le gaz; sans cela l'extrémité de ce tube ne tarde pas à être obstruée par la masse gélatineuse qui se forme. On jette le mélange sur un filtre de toile forte et propre, et on exprime la toile sans laver le résidu; autrement l'acide silicique, à raison de sa grande division, serait dissous par l'eau et altérerait l'acide hydrofluosilicique.

DES COMPOSÉS D'HYDROGÈNE ET D'UN CORPS SIMPLE NON MÉTALLIQUE OU DE CYANOGÈNE.

Parmi ces composés, il en est un certain nombre qui sont acides, et que je vais décrire d'abord : ce sont les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, sélenhydrique, tellurhydrique et cyanhydrique.

Ces composés acides, de même que les précédents, rougissent la couleur bleue de tournesol, ont une saveur aigre ou caustique, selon leur degré de concentration; mais lorsqu'on essaye de les combiner avec un oxyde métallique pour produire un sel, ils se décomposent mutuellement : l'hydrogène de l'acide s'unit à l'oxygène de la base, forme de l'eau; tandis que l'élément électro-positif s'unit avec le métal et fournit un composé en *ure*. Ainsi l'acide chlorhydrique avec de l'oxyde de mercure donne du chlorure de mercure et de l'eau, $HgO, HCl = HgCl, HO$. L'acide sulfhydrique et l'oxyde de plomb forment du sulfure de plomb et de l'eau, $PbO, HS = PbS, HO$ (1).

DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. H Cl. **Équivalent** = 455,70.

L'acide chlorhydrique existe dans un assez grand nombre d'eaux thermales de l'Amérique, mais on le trouve principalement combiné avec

---

(1) Quelques chimistes pensent néanmoins que lorsque la réaction se produit en présence de l'eau, dans certains cas *fort rares*, l'hydracide se combine intégralement avec la base, sans qu'il y ait eu la décomposition mutuelle dont j'ai parlé. En cherchant à déterminer le rapport qui existe entre l'acide et l'eau qui constituent les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique liquides, M. Bineau a vu que ce rapport s'éloigne beaucoup des rapports accoutumés; car pour une seule proportion d'acide, on trouve 16, 10 ou 11 équivalents d'eau (*Ann. de chim. et de phys.*, 1843).

l'ammoniaque à l'état de chlorhydrate. Séparé des substances qui peuvent le fournir, il est gazeux, incolore, transparent, élastique, doué d'une odeur suffocante et d'une saveur âcre, caustique; il rougit fortement l'*infusum* de tournesol et éteint les bougies : avant que la flamme disparaisse, la partie supérieure devient verdâtre. Son poids spécifique est de 1,2474.

Il n'est point décomposé par le *calorique*. Sous la pression de 40 atmosphères à 10° + 0°, il fournit un liquide incolore, d'une densité de 1,27. On peut aussi le liquéfier par la pression d'une seule atmosphère, lorsqu'on le place sous la machine pneumatique, avec un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. On n'est pas encore parvenu à le solidifier.

Soumis à un courant d'étincelles *électriques,* il est décomposé en hydrogène et en chlore gazeux. Quelle que soit sa température, il est sans action sur le gaz *oxygène* et sur les substances *simples non métalliques* pures.

Exposé à l'*air* humide, il se combine avec l'eau suspendue dans l'atmosphère, *et répand des vapeurs blanches* assez épaisses, douées d'une odeur piquante. Si l'on débouche un flacon rempli de gaz acide chlorhydrique, après l'avoir plongé perpendiculairement dans de l'*eau* contenue dans une terrine, le liquide s'élance avec force dans le flacon, dissout en un clin d'œil la totalité du gaz, et remplit le flacon. Un morceau de glace introduit dans une cloche pleine de ce gaz est fondu avec autant de rapidité que par des charbons rouges, et le gaz se trouve absorbé en quelques instants. On a prouvé que l'eau, à la température de 10° et à la pression de 76 centimètres de mercure, pouvait dissoudre de 464 à 480 fois son volume de gaz acide chlorhydrique, ou les $^{77}/_{100}$ de son poids. Ainsi dissous dans l'eau, il constitue l'acide chlorhydrique liquide, incolore, dont le poids spécifique à 0° est de 1,2109. Exposé à l'air, cet acide liquide concentré perd une portion de gaz et répand des vapeurs blanches; il en perd davantage lorsqu'on le chauffe : dans l'un et l'autre cas, il s'affaiblit. L'acide saturé de gaz a pour formule HCl, 6 HO; celui qui a perdu du gaz à l'air HCl, 12 HO, et celui qui a été distillé HCl,16 HO; ce dernier bout à 110°.

Les oxydes de *carbone,* de *phosphore* et d'*azote,* sont sans action sur le gaz acide chlorhydrique; il en est de même des acides *borique, carbonique, phosphorique* et *phosphoreux.*

L'acide *sulfurique* très-concentré, mêlé avec l'acide chlorhydrique liquide également très-concentré, s'empare de l'eau qu'il renferme; la température s'élève, et il en résulte une vive effervescence due au dé-

gagement du gaz acide chlorhydrique. L'acide *iodique* le décompose sur-le-champ, en se décomposant lui-même; l'oxygène de l'un s'empare de l'hydrogène de l'autre, tandis que l'iode se combine avec le chlore. L'*acide chlorique* décompose cet acide à froid; l'oxygène se porte sur l'hydrogène de l'acide chlorhydrique, forme de l'eau, tandis que le chlore des deux acides est mis à nu.

L'acide chlorhydrique précipite l'*azotate d'argent* en blanc; le chlorure d'argent déposé est blanc et insoluble dans l'acide azotique froid ou bouillant (voy. *Chlorures*).

L'action de l'acide *azotique* sur ce corps est très-importante. Si les deux acides sont affaiblis, ils ne font que se mêler à froid; mais s'ils sont concentrés, ils se décomposent en partie, même à froid, soit qu'on les emploie à l'état liquide, ou que l'acide chlorhydrique soit à l'état de gaz, et il en résulte un acide liquide d'un rouge jaunâtre, connu depuis longtemps sous le nom d'*eau régale,* parce qu'il dissout l'or, que l'on appelait autrefois le *roi des métaux*. Les produits de cette décomposition sont de l'eau, et un gaz particulier dont on doit la connaissance à Edmond Davy et à M. Baudrimont. Ce dernier chimiste lui a donné le nom de gaz *chloroazotique*. Ce gaz serait formé, d'après lui, d'un équivalent de bioxyde d'azote et de trois de chlore $= Az\,O^2\,3\,Cl$; évidemment il est le résultat de la décomposition partielle des acides azotique et chlorhydrique; d'après Baudrimont, trois équivalents de l'oxygène du premier de ces acides se sont combinés avec trois équivalents de l'hydrogène de l'autre pour former de l'eau, et il en est résulté du bioxyde d'azote et du chlore.

Suivant Gay-Lussac, les produits de la réaction de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique sont : 1° le gaz décrit par M. Baudrimont, qui a pour formule $Az\,O^2, 2\,Cl$ (et non pas $3\,Cl$); 2° un autre gaz $Az\,O^2, Cl$; 3° et enfin du chlore. D'après cette manière de voir, le gaz chloroazotique de M. Baudrimont ne serait qu'un mélange de $Az\,O^2, 2\,Cl$ et de $Az\,O^2, Cl$; le chlore se serait dégagé pendant la condensation du gaz en un liquide rouge. Quoi qu'il en soit, le gaz décrit par M. Baudrimont est jaune rougeâtre; il décolore le papier de tournesol bien sec, au bout de quelques heures, sans le rougir; il le rougit, au contraire, lorsqu'il est humide; son poids spécifique est de 2,49. Il attaque plusieurs métaux, tels que l'or et le platine. L'arsenic et l'antimoine pulvérisés brûlent avec une vive lumière lorsqu'on les projette dans ce gaz, et pourtant le phosphore n'exerce presque aucune action sur lui, à moins qu'il n'ait été préalablement fondu. L'eau à zéro en dissout 121 fois son volume. La dissolution est d'un rouge clair, et possède

toutes les propriétés de l'eau régale. Lorsqu'on fait arriver le gaz de l'eau régale dans des tubes effilés, plongés dans un mélange réfrigérant formé de sel marin et de glace, il se *liquéfie*, tandis que le chlore se dégage à l'état de gaz; le produit, d'un rouge foncé, entre en ébullition à — 7°, 2. M. Baudrimont obtient le gaz chloroazotique en chauffant un mélange de deux parties pondérables d'acide azotique, et de trois parties d'acide chlorhydrique du commerce; les premières portions contenant de l'acide chlorhydrique, on ne recueille que les dernières (*Journal de pharmacie*, numéro de janvier 1844). (Voy. *Action de l'eau régale sur les métaux.*)

Le *sulfure de carbone liquide* (voy. page 51), traité par seize fois son poids d'un mélange d'acides azotique et chlorhydrique, se transforme, au bout d'un certain temps, en une masse blanche cristalline, composée de chlore, d'oxygène, de soufre et de carbone (*oxychloride carbo-sulfureux* de Berzelius), qui n'a point d'usages.

Le gaz acide *azoteux* n'exerce aucune action sur l'acide chlorhydrique.

La découverte de cet acide paraît être due à Glauber.

Caractères distinctifs. Son action sur l'air, sur l'eau, sur l'azotate d'argent et sur l'acide azotique.

Il est formé de 2,74 d'hydrogène et de 97,26 de chlore.

Usages. On l'emploie pour faire l'eau régale et plusieurs chlorures, pour analyser un très-grand nombre de minéraux, et dans beaucoup d'opérations chimiques. On s'en sert en médecine dans tous les cas où les acides sont indiqués, pour préparer des pédiluves irritants, comme topique dans la gangrène scorbutique des gencives et des parois de la bouche, dans l'angine couenneuse pharyngienne et laryngo-trachéale asthénique : on le mêle à cet effet avec trois ou quatre fois son poids de miel, et l'on applique une petite quantité du mélange à l'aide d'un pinceau fait avec du linge effilé; on l'emploie encore dans ces mêmes maladies sous forme de gargarisme : dans ce cas, il doit être étendu d'eau. A l'extérieur, on s'en sert en lotions, dans les ulcères rebelles et dans certaines maladies de la peau, et en injection, dans les gonorrhées rebelles; enfin on prétend avoir traité la teigne avec succès à l'aide d'un onguent fait avec l'axonge et cet acide.

Empoisonnement. On décèle l'acide chlorhydrique dans les matières vomies et dans celles que l'on trouve dans le canal digestif après la mort, en faisant bouillir pendant quelques instants ces matières étendues d'eau, en filtrant, en précipitant la majeure partie de la matière animale de la liqueur filtrée, par un excès de dissolution de tannin ; en

filtrant de nouveau et en distillant en vases clos ce dernier liquide filtré. L'expérience prouve que l'acide chlorhydrique n'arrive dans le récipient qu'à la fin de la distillation, lorsque le liquide contenu dans la cornue est épais et presque desséché. Il ne faudrait pas pousser l'opération jusqu'à ce que la matière fût plus que desséchée et presque carbonisée, car on pourrait obtenir dans le récipient de l'acide chlorhydrique, alors même qu'il n'y aurait pas eu empoisonnement. Quoi qu'il en soit, on détermine la présence de l'acide chlorhydrique dans le ballon, à l'aide de l'azotate d'argent. Il faut savoir qu'il existe dans l'estomac de certains individus *non empoisonnés* une quantité assez notable d'acide chlorhydrique, pour que cet acide distille et vienne dans le récipient tout comme le ferait l'acide avec lequel on aurait été empoisonné; aussi le médecin doit-il, avant de rien conclure, examiner si l'individu a éprouvé on non les symptômes de vive irritation que détermine l'acide chlorhydrique, et si après la mort on a constaté dans le canal digestif les lésions inflammatoires graves auxquelles donne lieu l'ingestion de cet acide.

On combattra l'empoisonnement par l'acide chlorhydrique, comme je l'ai dit en parlant de l'acide sulfurique (voy. page 44, et ma *Médecine légale,* tome III, 4e édition).

Préparation. On met dans une fiole, à laquelle on adapte un tube recourbé, du sel gris (récemment fondu dans un creuset et réduit en fragments d'une certaine grosseur), qui est principalement formé de chlorure de sodium; on y ajoute un peu d'acide sulfurique monohydraté; l'eau est décomposée; son oxygène forme, avec le sodium, de la soude qui s'unit à l'acide sulfurique; son hydrogène se combine avec le chlore et produit le gaz acide chlorhydrique, que l'on recueille sur le mercure après avoir laissé passer les premières portions qui contiennent de l'air; lorsque l'effervescence est passée, on chauffe un peu. Pour obtenir cet acide liquide, on se sert de l'appareil que j'ai décrit en parlant du chlore; seulement il faut avoir le soin de ne remplir les flacons que jusqu'aux deux tiers, car par la saturation du gaz chlorhydrique l'eau augmente beaucoup de volume (1).

Six cents grammes de sel (chlorure de sodium) et 500 grammes d'acide sulfurique suffisent pour saturer complétement 341 grammes d'eau distillée.

---

(1) Si le sel marin était cristallisé et très-divisé, il se produirait une effervescence très-vive qui ferait monter le mélange jusque dans les tubes à dégagement.

Ainsi obtenu, l'acide chlorhydrique est pur, incolore et limpide, tandis que celui du commerce est toujours nébuleux et jaune. Il est altéré 1° par les sels qui existaient dans l'eau commune avec laquelle il a été préparé; 2° par de l'acide sulfurique qui a été entraîné. 3° Par de l'acide sulfureux, qui y existe en quantité très-notable et qui provient de la réaction sur l'acide sulfurique des matières goudronneuses et du charbon, qui sont mêlés au sel marin destiné à la fabrication de la soude artificielle: en effet, ce sel n'ayant pas acquitté les droits, les règlements administratifs prescrivent de le sophistiquer comme il vient d'être dit. L'acide sulfureux peut également provenir de la décomposition par le feu du bisulfate de soude qui est le produit de l'action de l'acide sulfurique sur le sel, et qui se transforme en sulfate de soude neutre, en oxygène et en acide sulfureux. 4° Par du sesquichlorure de fer, dont la présence tient à ce que l'acide a été préparé dans des cylindres de fonte. 5° Par un *mucus* animal provenant des eaux de la mer, et qui donne, en se décomposant, une huile empyreumatique jaune; cette cause d'impureté disparaîtrait, si l'on employait du sel fondu, ce qui n'a pas lieu. 6° Par des vapeurs d'iode et de brome, si le sel gris contient des iodures et des bromures; 7° par du chlore et de l'acide azoteux, si le chlorure de sodium renferme un azotate; 8° par l'acide arsénieux ou par l'acide arsénique, si l'acide sulfurique employé est arsenical.

On reconnaît que l'acide chlorhydrique est arsenical en l'introduisant dans l'appareil *dit* de Marsh (voy. *Arséniure d'hydrogène*). On le prive de l'arsenic en l'étendant de son volume d'eau, en le faisant traverser par un courant de gaz acide sulfhydrique, en filtrant pour séparer le sulfure d'arsenic formé, et en distillant l'acide qui a filtré.

On peut également s'assurer que l'acide chlorhydrique renferme de l'acide sulfureux à l'aide du même appareil; en effet, s'il est altéré par cet acide, l'hydrogène qui se dégagera par suite de l'action du zinc sur l'eau et sur l'acide chlorhydrique sera mêlé d'acide sulfhydrique, et il suffira de le faire arriver dans une dissolution d'acétate de plomb pour que celle-ci se trouble et noircisse (sulfure de plomb noir). La production d'acide sulfhydrique n'a rien qui étonne dans l'espèce, l'hydrogène à l'état naissant jouissant de la propriété de décomposer l'acide sulfureux, et de lui enlever son oxygène pour former de l'eau, tandis qu'une autre portion d'hydrogène s'unit au soufre. Le procédé suivant de M. Girardin, modifié par Heintz, permet aussi de découvrir des traces de cet acide dans l'acide chlorhydrique du commerce. On prend 30 ou 40 grammes environ de l'acide suspect, dans lequel on ajoute une dissolution transparente et concentrée de protochlorure d'étain, et l'on

chauffe jusqu'à 60° ou 70° c. Si la quantité d'acide sulfureux est considérable, si, par exemple, il y en a 4 ou 5 p. °/₀, on obtiendra un précipité jaunâtre, puis brun, de sulfure d'étain; mais si la proportion d'acide sulfureux est plus faible, si elle n'est que de $^1/_2$ p.°/₀, et même moins, aucun précipité ne se formera, ou la liqueur ne prendra qu'une teinte pâle insignifiante. Mais si alors, dans la liqueur chaude, on verse du sulfate de cuivre dissous, on obtient un précipité brun de sulfure de cuivre, dont la couleur est très-intense, et dont la quantité est en rapport avec celle de l'acide sulfureux qui se trouvait dans la liqueur acide. (Laroque, *Journ. de pharm.*, sept. 1847.) On peut encore reconnaître la présence de l'acide sulfureux au moyen du caméléon minéral (manganate de potasse); en effet, la teinte verte de ce corps disparaît par l'action de l'acide sulfureux, tandis qu'il prend une teinte rouge qui persiste pendant un certain temps, si l'acide chlorhydrique ne contient pas d'acide sulfureux. On prive l'acide chlorhydrique de l'acide sulfureux, en le faisant traverser par un courant de chlore qui transforme rapidement l'acide sulfureux en acide sulfurique, et qui passe lui-même à l'état d'acide chlorhydrique (l'eau est décomposée). On sépare ensuite l'acide chlorhydrique par une distillation ménagée qui laisse l'acide sulfurique dans la cornue.

Si l'on voulait obtenir de l'acide chlorhydrique pur avec l'acide du commerce, il suffirait de traiter celui-ci par le chlore, pour détruire l'acide sulfureux, puis par de l'acide sulfurique monohydraté qui se combinerait avec de l'eau, tandis que le gaz acide chlorhydrique se dégagerait.

DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE. H Br. Équivalent = 990,8.

L'acide bromhydrique, découvert en 1826 par M. Balard, n'existe pas dans la nature (voy. *Brome*, p. 68). Il est sous forme d'un gaz incolore, très-acide, d'une odeur piquante, provoquant fortement la toux, d'un poids spécifique de 2,731, indécomposable par la chaleur, et sans action sur l'oxygène. Faraday a pu le liquéfier, et même le solidifier, en le soumettant à un froid considérable. *Il répand des vapeurs à l'air.*

Le chlore le décompose, s'empare de son hydrogène, et le brome se sépare sous forme de vapeurs rutilantes qui se déposent en partie en gouttelettes.

L'eau dissout aussi bien le gaz acide bromhydrique que le gaz acide chlorhydrique. Ce *solutum* est incolore; il est décomposé par le chlore comme le gaz; il peut dissoudre du brome, et devient d'un rouge foncé. Exposé à l'air, il brunit, parce que l'oxygène de l'air s'empare de l'hy-

drogène de l'acide et que le brome, mis à nu, se dissout dans l'acide. L'acide azotique cède une portion de son oxygène à l'hydrogène, et met le brome à nu.

Caractères distinctifs. Gaz incolore, répandant des vapeurs à l'air, qui finit par en séparer du brome, décomposable instantanément par le chlore.

Il est formé de 1,26 d'hydrogène et de 98,74 de brome.

Préparation. On obtient le gaz bromhydrique en humectant légèrement un mélange de brome et de phosphore; l'eau est décomposée, l'hydrogène s'unit au brome, et l'oxygène au phosphore. Il suffit de chauffer pour obtenir le gaz. Pour préparer l'acide liquide, on fait passer du gaz acide sulfhydrique dans une éprouvette contenant de l'eau et du brome; celui-ci s'empare de l'hydrogène de l'acide, passe à l'état d'acide bromhydrique, et le soufre se précipite. Si l'on préparait l'acide bromhydrique avec du bromure de sodium ou de potassium, et de l'acide sulfurique, on obtiendrait, outre cet acide, du brome et de l'acide sulfureux; une partie de l'acide sulfurique serait décomposée, et tandis que son oxygène oxyderait le sodium ou le potassium, le brome du bromure serait mis à nu; l'acide sulfurique, qui aurait perdu un équivalent d'oxygène, serait ramené à l'état d'acide sulfureux.

DE L'ACIDE IODHYDRIQUE. HI. **Équivalent** = 1590,7.

L'acide iodhydrique, découvert en 1814 par Gay-Lussac, se présente sous forme d'un gaz incolore, dont l'odeur ressemble à celle du gaz acide chlorhydrique; sa saveur est très-acide, piquante et astringente; son poids spécifique est de 4,443. Il rougit l'*infusum* de tournesol, et éteint les corps enflammés. Il se décompose en partie à une *température* rouge; mais sa décomposition est complète s'il est mêlé avec le gaz *oxygène :* alors il se forme de l'eau, et l'iode est mis à nu. Soumis à un froid très-vif, il peut être liquéfié et même solidifié; dans ce dernier état, il est incolore, transparent et semblable à la glace (Faraday). Il répand des vapeurs à l'air.

Le *chlore* et le *brome* le décomposent sur-le-champ, lui enlèvent l'hydrogène, avec lequel ils produisent des acides chlorhydrique ou bromhidrique, et l'iode parait sous forme de belles vapeurs pourpres qui se précipitent peu à peu, et qui se redissolvent dans un excès de chlore ou de brome. Le mercure, au contraire, s'empare de l'iode et met l'hydrogène à nu.

L'eau dissout autant de ce gaz que de gaz acide chlorhydrique, et

constitue l'acide liquide. Cet acide, chauffé, laisse dégager beaucoup de gaz et une certaine quantité d'eau; il bout et distille intégralement à 128° c.; sa densité est alors de 1,07. Exposé à l'air, *il répand des vapeurs* comme l'acide gazeux, se colore en rouge-brun, et s'altère; en effet, l'oxygène de l'air est absorbé par l'hydrogène, avec lequel il forme de l'eau, et l'iode, au lieu de se précipiter, se dissout dans la portion d'acide non décomposé et la colore; d'où il suit que l'*iode* a beaucoup d'affinité pour l'acide iodhydrique. Plus tard, la liqueur tend à se décolorer et finit par ne présenter qu'une teinte jaunâtre: alors une partie d'iode se trouve séparée de la dissolution, et cristallise souvent en octaèdres volumineux très-réguliers. On explique cette décoloration par l'action subséquente de l'oxygène de l'air sur l'hydrogène de l'acide :

$$\frac{HI}{\text{A. iodhydrique.}},\ \frac{I}{\text{Iode.}},\ \frac{O}{\text{Oxygène.}} = \frac{HO}{\text{Eau.}},\ \frac{2\,I}{\text{Iode.}}$$

L'acide *iodique* le décompose en se décomposant lui-même; il cède son oxygène à l'hydrogène de l'acide iodhydrique pour former de l'eau, et l'iode appartenant aux deux acides se précipite. Les acides *sulfurique, azotique* et *hypoazotique,* l'acide sulfureux et le sulfate de protoxyde de fer concentrés, le décomposent également et en précipitent l'iode. Le *bioxyde d'hydrogène* décompose instantanément le gaz acide iodhydrique; il se forme de l'eau, et il se précipite de l'iode.

Caractères distinctifs. Gaz incolore, répandant des vapeurs à l'air, décomposable par le chlore et le brome, qui en séparent instantanément l'iode.

Il est formé de 0,78 d'hydrogène et de 99,22 d'iode.

Il est sans usages.

Préparation. On peut l'obtenir par plusieurs procédés; mais le plus simple et le plus facile consiste à chauffer légèrement dans un tube fermé à l'une des extrémités, et dont l'autre est munie d'un tube coudé à angle droit, un mélange de 8 parties d'iode et de 1 de phosphore *humides,* disposés par couches de la manière suivante : au fond du tube, on place quelques petits fragments de phosphore, dessus une petite couche de verre pilé et humecté, puis une petite couche d'iode, et ensuite une couche de verre pilé; on recommence ainsi avec le phosphore, et l'on continue, en alternant de cette manière, jusqu'à ce que le tube soit à peu près plein. A la première impression de la chaleur, l'eau se décompose, son hydrogène s'unit à l'iode, tandis que l'oxygène se combine avec le phosphore; le gaz acide iodhydrique se dégage sous

forme de vapeurs épaisses, que l'on recueille dans des flacons bien secs, et que l'on bouche aussitôt que le gaz en sort avec abondance. On ne peut le recueillir ni sur l'eau ni sur le mercure, puisque l'un le dissout et que l'autre le décompose. Si l'on traitait l'iodure de sodium par l'acide sulfurique, il se dégagerait un mélange d'acide iodhydrique et d'acide sulfureux.

Pour l'obtenir à l'état de dissolution dans l'eau, il suffit de faire rendre le gaz dans ce liquide.

DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE. H S. **Équivalent** = 212,50.

L'acide sulfhydrique existe dans certaines eaux minérales, il se produit souvent dans des lieux où il y a des matières animales en putréfraction, enfin il se trouve dans les fosses d'aisances. Obtenu par l'art, il est gazeux.

Gaz acide sulfhydrique. — Il est incolore, transparent, doué d'une odeur fétide très-désagréable, analogue à celle des œufs pourris; il éteint les corps enflammés et rougit l'*infusum* du tournesol; il décolore une multitude de substances végétales, telles que la dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, l'orseille, plusieurs décoctions, l'*infusum* de tournesol lui-même, qu'il rougit d'abord, etc.: dans toutes ces circonstances, la couleur est masquée et non détruite, puisqu'il suffit de volatiliser le gaz en le chauffant, pour faire reparaître la couleur primitive. Son poids spécifique est de 1,1912, d'après Gay-Lussac et M. Thénard.

Lorsqu'on le fait passer à travers un tube de porcelaine *rouge*, il est en partie décomposé en hydrogène et en soufre; il est probable qu'il le serait complétement, si on le soumettait à l'action d'un feu très-vif. Sous une pression de 17 atmosphères, il se liquéfie; dans cet état, il est incolore, très-fluide, et d'une densité de 0,90. S'il est soumis à la double influence d'un froid très-vif et d'une pression considérable, il devient solide et forme une masse blanche transparente qui a l'aspect du camphre (Faraday). Un courant d'étincelles électriques, suivant Henry, en sépare l'hydrogène, et il se précipite du soufre.

Le gaz *oxygène* n'agit pas sur lui à froid quand il est sec; mais si on élève la température, il s'empare à la fois de l'hydrogène, avec lequel il produit de l'eau, et du soufre qu'il transforme en gaz acide sulfureux: cette expérience peut être faite dans l'eudiomètre à mercure.

Le *soufre* ne peut pas se combiner directement avec lui; il existe cependant un liquide, de consistance oléagineuse, connu sous le nom de

bisulfure d'hydrogène, qui paraît résulter de la dissolution du soufre extrêmement divisé dans ce gaz (voy. p. 245).

Le *bore* est sans action sur cet acide. Le *charbon* l'absorbe, et lorsqu'on met le charbon ainsi imprégné en contact avec le gaz oxygène, celui-ci décompose l'acide sulfhydrique, s'unit à son hydrogène pour donner naissance à de l'eau, et le soufre est mis à nu : ce phénomène est accompagné d'un grand dégagement de chaleur.

L'*iode* et le *brome* le décomposent, s'emparent de son hydrogène pour former des acides iodhydrique ou bromhydrique, et mettent le soufre à nu. Cette réaction a été mise à profit par Dupasquier, pour doser la quantité de gaz sulfhydrique contenu dans les eaux minérales sulfureuses (voy., à la fin de l'article *Sodium, Eaux minérales sulfureuses*). Si l'on mêle, à la température ordinaire, parties égales en volume de *chlore* gazeux et de ce gaz, la décomposition a lieu sur-le-champ avec dégagement de calorique et sans lumière; il se forme de l'acide chlorhydrique, et le soufre se précipite; si le chlore est plus abondant, on obtient, outre ces produits, une certaine quantité de sulfure de chlore.

Lorsqu'on approche une bougie allumée de l'ouverture d'une cloche remplie de gaz acide sulfhydrique, celui-ci s'enflamme, et les parois de la cloche ne tardent pas à être tapissées de soufre d'une couleur jaune; l'oxygène de l'air se combine de préférence avec l'hydrogène, forme de l'eau; il s'unit aussi avec une portion de soufre, qu'il fait passer à l'état d'acide sulfureux; l'autre portion de soufre se dépose. Si, au contraire, on enflamme un jet de ce gaz à l'air libre, il brûle complétement avec une flamme bleue et une odeur piquante d'acide sulfureux. L'air *froid* transforme lentement l'acide sulfhydrique en acide sulfurique, en lui cédant de son oxygène, par le concours d'un corps poreux et surtout du linge (Dumas).

L'*azote* est sans action sur lui.

L'*eau*, à la température ordinaire, peut dissoudre trois fois son volume de ce gaz, ce qui constitue l'acide sulfhydrique dissous; abandonné à lui-même, ce liquide absorbe l'oxygène de l'air atmosphérique ou de celui qui est contenu dans l'eau, et il se dépose du soufre, qui le rend laiteux; d'où il suit que c'est surtout l'hydrogène qui s'est combiné avec l'oxygène. Il se produit aussi, d'après M. Jacquelain, des traces d'acide sulfureux et d'acide sulfurique. Le *bioxyde d'hydrogène* le décompose et en précipite le soufre.

Lorsqu'on agite ensemble sur du mercure du gaz acide sulfhydrique et du *cyanogène* gazeux parfaitement secs, on n'aperçoit, même au bout

de plusieurs jours, aucun phénomène qui annonce une combinaison ou une décomposition; mais si on introduit une petite quantité d'eau dans le mélange, il y a une absorption prompte; la liqueur prend une couleur jaune-paille qui passe peu à peu au brun, et presque tout le gaz disparaît. Cette liqueur n'est pas *sensiblement acide;* elle n'altère point le sulfate de fer, elle ne précipite ni l'acétate ni l'azotate de plomb, mais elle précipite sur-le-champ l'azotate d'argent en flocons bruns. Doit-on la considérer comme une simple combinaison de cyanogène et d'acide sulfhydrique, ou bien comme un composé d'acide cyanhydrique et de soufre dissous (Vauquelin)?

Les acides *borique, carbonique* et *phosphorique,* n'agissent point sur l'acide *sulfhydrique.* Il décompose instantanément l'acide *sulfurique* même affaibli à toutes les températures; son hydrogène s'unit à une portion de l'oxygène de l'acide sulfurique pour former de l'eau, et il y a dégagement d'acide sulfureux et précipitation de soufre.

Si l'on introduit dans une cloche placée sur le mercure 2 parties $\frac{1}{2}$ environ de gaz acide sulfhydrique, et une partie de gaz acide *sulfureux,* ces deux acides se décomposent sur-le-champ s'ils sont humides, et très-lentement s'ils sont parfaitement secs: l'oxygène de l'acide sulfureux forme de l'eau avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique, et le soufre faisant partie de l'un et de l'autre de ces gaz se précipite. L'acide *sélénieux* est décomposé par l'acide sulfhydrique, dont l'hydrogène se porte sur l'oxygène de l'acide sélénieux pour former de l'eau, tandis que le soufre s'unit au sélénium et donne un sulfure d'une couleur rouge foncée.

Les acides *iodique, chlorique* et *hypoazotique,* sont instantanément décomposés par l'acide sulfhydrique à la température ordinaire; ils cèdent leur oxygène en totalité ou en partie à l'hydrogène de l'acide sulfhydrique: on obtient de l'eau, et le soufre se précipite. L'acide *azotique concentré* est également décomposé; il se dégage du gaz bioxyde d'azote, et il se précipite du soufre. Si l'acide très-concentré et *pur* est étendu de *deux fois* son volume d'eau, il n'est pas décomposé par cet acide; mais pour peu qu'il renferme de l'acide azoteux, il se précipite du soufre. L'acide sulfhydrique, d'après M. Millon, est le réactif le plus propre à faire reconnaître si l'acide azotique contient ou non de l'acide azoteux. L'acide azotique le plus pur, s'il est trop dilué, n'est point décomposé par l'acide sulfhydrique.

Caractères distinctifs. 1° Il est gazeux, incolore, et d'une odeur d'œufs pourris; 2° son action sur le chlore à froid et sur l'air en présence d'un corps en combustion; 3° il jaunit la dissolution aqueuse de l'acide

arsénieux, et précipite en noir les sels de plomb, d'argent, etc. Il est formé de 5,81 d'hydrogène et de 94,19 de soufre.

Usages. Cet acide est employé dans les laboratoires pour distinguer les unes des autres plusieurs dissolutions métalliques, et quelquefois même pour en séparer les métaux. Son action sur l'économie animale est des plus nuisibles; il empoisonne et tue subitement les animaux qui le respirent, même lorsqu'il est mêlé avec beaucoup d'air. Suivant Dupuytren et M. Thénard, il suffit de $1/1000$ de ce gaz dans l'atmosphère pour faire périr les oiseaux qu'on y plonge; $1/100$ et souvent $1/300$ donne la mort aux chiens les plus robustes. La maladie connue sous le nom de *plomb,* à laquelle sont exposés les vidangeurs qui entrent dans les fosses d'aisances, doit être principalement attribuée à ce gaz. Il suffit, comme l'a fait voir Chaussier, d'exposer une partie quelconque de la surface du corps à son action, pour en éprouver les effets délétères; il en est de même lorsqu'on l'injecte dans le tissu cellulaire, l'estomac, les gros intestins, la plèvre, les vaisseaux, etc.; dans ces différentes circonstances, le gaz acide sulfhydrique plonge tous les organes dans un état adynamique. Il n'est jamais employé en médecine à l'état de gaz. Le meilleur moyen pour désinfecter une atmosphère où il est répandu consiste à faire des fumigations de *chlore,* qui, comme je l'ai dit, a la propriété de le transformer en gaz acide chlorhydrique et d'en précipiter le soufre. Son action sur l'économie animale est beaucoup moins forte lorsqu'il est à l'état liquide; dans ce cas, il se borne à exciter la peau et à modifier ses propriétés vitales: aussi l'emploie-t-on avec le plus grand succès dans une foule d'exanthèmes chroniques. (Voy. *Eaux sulfureuses.*)

Préparation. On fait chauffer lentement, dans une petite fiole, du sulfure d'antimoine pulvérisé (composé de soufre et d'antimoine), et 4 ou 5 parties d'acide chlorhydrique liquide du commerce: on obtient du gaz acide sulfhydrique que l'on recueille sur l'eau saturée de sel marin, parce qu'il est soluble dans l'eau et qu'il est décomposé par le mercure; il reste dans la fiole du chlorure d'antimoine. Il est évident que l'hydrogène de l'acide s'unit avec le soufre du sulfure d'antimoine, tandis que le chlore se combine avec l'antimoine et le fait passer à l'état de chlorure. Le gaz ainsi obtenu contiendrait toujours un peu d'acide chlorhydrique, si l'on n'avait pas la précaution de le laver en lui faisant traverser une couche d'eau contenue dans un petit flacon placé immédiatement après la fiole, et de la partie supérieure duquel sort le tube qui doit conduire le gaz sous la cloche.

On peut encore employer le protosulfure de fer et l'acide sulfurique

étendu d'eau pour obtenir ce gaz ; mais alors il n'est pas pur, il contient toujours de l'hydrogène libre dont on ne peut pas le séparer.

Le moyen le plus généralement employé aujourd'hui, parce qu'il est plus expéditif et plus économique, consiste à décomposer le sulfure de baryum par de l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau.

DE L'ACIDE SÉLENHYDRIQUE. H Se. **Équivalent** = 503,50.

Il a été découvert en 1817 par Berzelius ; il est gazeux, incolore, d'une odeur semblable d'abord à celle du gaz acide sulfhydrique, mais qui devient ensuite piquante, astringente et très-douloureuse ; sa densité est de 3,421. Il est combustible et laisse, en brûlant, une poudre rouge de sélénium ; il est beaucoup plus soluble dans l'eau que le gaz acide sulfhydrique. La dissolution a une saveur hépatique ; elle rougit le papier de tournesol, et donne à la peau une couleur brune qu'on ne peut pas enlever par l'eau ; par le contact de l'air, elle se décompose, *devient rouge, et laisse déposer du sélénium en flocons légers.*

Le gaz acide sélenhydrique est excessivement délétère. Il n'a point d'usages.

Préparation. On l'obtient en versant de l'acide chlorhydrique étendu d'eau sur un composé de *sélénium* et de *potassium*, disposé dans une cornue munie d'un tube recourbé qui va se rendre sous des cloches pleines de mercure ; l'eau se décompose, l'oxygène transforme le potassium en protoxyde, tandis que l'hydrogène s'unit au sélénium. On substitue quelquefois au séléniure de potassium du séléniure de fer.

DE L'ACIDE TELLURHYDRIQUE. HTe. **Équivalent** = 819.

L'hydrogène s'unit au tellure, et donne un hydracide dont les propriétés sont analogues à celles des acides sulfhydrique et sélenhydrique.

Il est gazeux, incolore, d'une odeur qui rappelle celle des œufs pourris ; il rougit la teinture de tournesol ; sa densité est de 5,12. Au contact de l'air et d'un corps enflammé, il brûle avec une flamme bleuâtre en se transformant en eau et en acide tellurique. L'eau le dissout ; mais par le contact de l'air, cette dissolution se trouble et laisse déposer des flocons bruns de tellure. Le chlore réagit de même et forme de l'acide chlorhydrique ; mais s'il est en excès, le tellure est dissous.

Cet acide offre avec les autres corps des réactions tout à fait analogues à celles que présente le gaz sulfhydrique.

Caractères distinctifs. 1° Gaz incolore ayant l'odeur d'œufs pourris; 2° action de l'air et du chlore sur la dissolution aqueuse.

Il est formé de 2,48 d'hydrogène et de 97,52 de sélénium.

Préparation. On l'obtient en traitant par l'acide sulfurique étendu d'eau un mélange de potassium ou de zinc et de tellure; l'eau est décomposée; il se forme des sulfates de zinc ou de potasse, et l'hydrogène à l'état naissant se combine au tellure.

DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE. H Cy. **Équivalent** = 337,50.

Cet acide a été ainsi nommé par Gay-Lussac, à raison de sa composition. On le trouve dans le merisier à grappes, dans le laurier-cerise, dans les fleurs du pêcher, etc. Il prend naissance pendant la distillation sèche de beaucoup de matières azotées, du formiate d'ammoniaque, etc.

Anhydre, il est liquide, incolore, doué d'une odeur forte et d'une saveur d'abord fraîche, puis brûlante; son poids spécifique est de 0,7058 à 7°, et de 0,6969 à 18°; sa puissance réfractive est de 1,531; il rougit faiblement l'*infusum* de tournesol; il entre en ébullition à 26°,5 c.; il se congèle à environ 15°—0 : il est alors cristallisé sous forme de fibres, à peu près comme l'azotate d'ammoniaque. On peut opérer cette solidification à la température de 20°+0, en mettant sur une carte un peu de cet acide liquide : en effet, une portion d'acide se réduit en vapeur, absorbe du calorique à l'autre portion, dont la température finit par s'abaisser assez pour que la congélation ait lieu.

Si l'on fait passer l'acide cyanhydrique à travers un tube de porcelaine incandescent, on obtient une légère couche de charbon, du gaz hydrogène, un peu d'azote et de cyanogène, mêlés avec une assez grande quantité d'acide cyanhydrique qui a échappé à la décomposition. Si, au lieu d'agir ainsi, on fait passer 2 grammes de vapeur du même acide à travers 0 gramme, 806 de fil de clavecin roulé en un cylindre très-court et rougi dans un tube de porcelaine, on obtient un gaz composé de volumes égaux d'hydrogène et d'azote; une portion de carbone se dépose sur le fer, l'autre portion se combine avec ce métal et le rend très-aigre; du reste, le fer n'est pas oxydé. Le cuivre et l'arsenic n'ont aucune action sur lui à cette température. Si l'on fait l'expérience en substituant au fil de fer du bioxyde de cuivre, l'acide et l'oxyde sont décomposés; l'hydrogène et le carbone du premier se combinent avec l'oxygène du bioxyde pour former de l'eau et du gaz acide carbonique; l'azote de l'acide est mis à nu et se dégage, tandis que le cuivre métallique reste dans le tube. Si l'on fait chauffer de la vapeur d'acide cyanhydrique avec du *potassium*,

l'acide est décomposé, il se dégage un volume de gaz hydrogène, qui est exactement la moitié de celui de la vapeur acide employée, et il reste un composé de cyanogène et de *potassium* (cyanure). Lorsqu'on soumet à l'action du *fluide électrique*, dans l'eudiomètre de Volta, un mélange fait avec 1 partie de vapeur d'acide cyanhydrique et 1 partie $^1/_2$ d'oxygène en volume, l'acide est décomposé avec dégagement de calorique et de lumière, le carbone et l'hydrogène s'unissent à l'oxygène pour former de l'eau et de l'acide carbonique, et l'azote est mis à nu. C'est à l'aide de ces diverses expériences que Gay-Lussac a établi le premier la véritable composition de l'acide dont je parle.

L'acide cyanhydrique liquide, soumis à l'action de la pile de Volta, se décompose; l'hydrogène, attiré par le pôle négatif, se dégage à l'état de gaz; tandis que le cyanogène, mis à nu, près du fil positif, reste en dissolution dans l'acide non décomposé.

L'acide cyanhydrique, abandonné à lui-même dans des vases bien fermés ou privés d'air, se décompose quelquefois en moins d'une heure, d'autres fois il se conserve sans altération pendant douze ou quinze jours; cette décomposition est toujours partielle. L'acide décomposé se transforme en cyanhydrate d'ammoniaque et en un composé que l'on a cru être de l'acide azulmique, qui est encore mal connu, et qui ressemble beaucoup à du charbon. Toutefois j'ai vu de l'acide cyanhydrique anhydre conserver au bout de quatre ans sa limpidité, ses propriétés chimiques, et toute son action énergique sur l'économie animale; il avait été *préservé* du contact de la *lumière*.

Le *phosphore* et l'*iode* peuvent être volatilisés dans la vapeur cyanhydrique sans lui faire subir aucune altération. Le *soufre*, au contraire, se combine avec elle, et donne naissance à un produit composé de soufre et d'acide cyanhydrique.

Le *chlore* décompose cet acide, s'empare de son hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique; tandis que le cyanogène s'unit à une autre portion de chlore, et constitue le perchlorure de cyanogène Cy^3Cl^3.

Les acides chlorhydrique et sulfurique décomposent l'acide cyanhydrique et fournissent de l'ammoniaque et de l'acide formique (Pelouze).

$$\underbrace{\mathrm{H\,C^2\,Az}}_{\text{A. cyanhydrique.}},\ 4\,\mathrm{HO} = \underbrace{\mathrm{H^3\,Az}}_{\text{Ammoniaque.}},\ \underbrace{\mathrm{H\,C^2\,O^3,\,HO}}_{\text{A. formique.}}$$

Mis en contact avec le fer métallique, il ne produit aucun phénomène sensible s'il est parfaitement sec; mais s'il contient de l'eau, l'hydro-

gène de l'acide se dégage, et il se forme du bleu de Prusse (protocyanure et sesquicyanure de fer).

Lorsque le fer, le cyanogène et l'acide cyanhydrique, sont placés dans des circonstances particulières, ils se combinent et donnent naissance à de l'acide *cyanhydrique ferruré.*

La *baryte*, la *potasse*, et tous les oxydes dans lesquels l'oxygène est fortement retenu par le métal, mis en contact à une température rouge avec l'acide cyanhydrique, le décomposent, s'emparent du cyanogène, et passent à l'état de cyanures métalliques; il se forme de l'eau.

L'action de cet acide sur les oxydes dans lesquels l'oxygène est faiblement retenu varie singulièrement. Le *bioxyde de mercure*, mis en contact, à la température ordinaire, avec l'acide cyanhydrique, cède tout l'oxygène à son hydrogène pour former de l'eau, et le mercure s'unit au cyanogène, avec lequel il produit du cyanure, que l'on a appelé jusqu'en 1815 *prussiate de mercure.* On observe les mêmes phénomènes si, au lieu de faire réagir ces deux corps à froid, on fait chauffer de la vapeur d'acide cyanhydrique avec du bioxyde de mercure; mais l'action est tellement énergique, qu'il pourrait se produire une vive explosion si l'on agissait sur des masses un peu considérables.

L'acide cyanhydrique peut se combiner avec l'ammoniaque, et donner un cyanhydrate en cristaux cubiques, ou en prismes entrelacés, ou en feuilles de fougère. Ce sel est tellement volatil, qu'à la température de 22° la tension de sa vapeur est d'environ 45 centimètres; en sorte qu'à 36° elle fera équilibre à la pression de l'atmosphère. Il se décompose et se charbonne avec la plus grande facilité, surtout en présence de l'eau et d'un acide organique ou inorganique; mais lorsqu'il est anhydre, la présence d'une petite quantité d'un acide minéral empêche cette décomposition spontanée.

Caractères distinctifs. 1° L'acide cyanhydrique précipite l'azotate d'argent en blanc; le cyanure d'argent déposé est lourd, caillebotté, peu altérable par la lumière, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique froid, soluble dans cet acide bouillant avec dégagement d'acide cyanhydrique et soluble dans l'ammoniaque; chauffé seul, *quand il est sec*, il donne du *cyanogène*; chauffé avec du potassium, il fournit du cyanure de potassium, lequel, étant dissous dans l'eau, donne du *bleu de Prusse* avec les sels de sesquioxyde de fer. 2° Il ne précipite pas un mélange de sulfate de protoxyde et de sesquioxyde de fer; mais si l'on ajoute quelques gouttes de potasse, il se produit aussitôt un précipité de *bleu de Prusse* (protocyanure et sesquicyanure de fer) insoluble dans l'acide chlorhydrique.

L'acide cyanhydrique *médicinal*, quoique très-vénéneux, peut être employé pour diminuer la toux dans les catarrhes et dans la phthisie pulmonaire au premier degré. On doit commencer par en administrer 4 ou 6 gouttes dans un verre d'eau.

L'acide cyanhydrique est formé en poids de 3,70 d'hydrogène et de 96,30 de cyanogène.

Empoisonnement. L'acide cyanhydrique est un des poisons les plus actifs que l'on connaisse; il suffit d'en mettre une goutte ou deux sur la conjonctive pour déterminer presque instantanément la mort des chiens les plus robustes. Il agit sur le système nerveux en déterminant des accès tétaniques, avec opisthotonos, qui sont suivis d'un état comateux des plus prononcés. Quand les animaux ne succombent pas au premier accès, il peut en survenir un ou deux autres; c'est ce qui a lieu lorsque la dose de l'acide n'a pas été assez forte pour occasionner une mort prompte. Pour déceler l'acide cyanhydrique dans des matières organiques suspectes, on étend celles-ci d'eau distillée et on les chauffe dans une cornue, en ayant soin de faire arriver la vapeur dans un long tube de verre aux deux tiers plein d'azotate d'argent dissous; à mesure que l'acide arrive, il se forme du *cyanure d'argent* dont je viens de donner les caractères. Quand il s'agit de déterminer la proportion d'acide cyanhydrique contenu dans un *sirop,* au lieu de procéder par la distillation, on étend le sirop d'eau distillée et on le traite directement par l'azotate d'argent; la quantité de cyanure précipité fait connaître celle de l'acide cyanhydrique, puisqu'on sait combien il renferme de cyanogène et combien il faut de celui-ci pour donner naissance à l'acide cyanhydrique (voy. *Cyanogène,* p. 89).

On traite avantageusement l'empoisonnement occasionné par cet acide, en faisant respirer au malade de l'eau *chlorée* étendue de 5 ou 6 fois son volume d'eau, en même temps que l'on fait sur la colonne vertébrale des affusions d'eau froide (voy. ma *Médecine légale,* t. 3, 4e édit., et ma *Toxicologie générale,* 4e édition).

Préparation de l'acide anhydre. De tous les moyens employés pour l'obtenir, le suivant est le plus commode et donne un produit abondant et pur. On met dans une petite cornue tubulée 100 grammes de cyanure de mercure réduit en poudre; au col de la cornue, on adapte un tube en verre d'un mètre de long environ, qui est terminé par un autre tube d'un plus petit diamètre et courbé à angle droit de manière à pouvoir être introduit dans un flacon sec et refroidi. Dans le premier tiers du tube, on place du marbre blanc concassé, et dans les deux autres tiers du chlorure de calcium nouvellement fondu. A la tubulure de la cor-

nue, on adapte aussi un tube en S. L'appareil étant ainsi disposé, on met la cornue sur un petit fourneau, et le tube dans une situation horizontale en le faisant supporter par une grille; alors on introduit dans la cornue, par le tube en S, 100 grammes d'acide chlorhydrique concentré, et l'on chauffe doucement; peu à peu on voit se manifester, au sein du liquide, une ébullition produite par l'acide qui se dégage. Si pendant ce dégagement il y avait une petite quantité d'acide chlorhydrique entraînée, elle serait retenue par le marbre (carbonate de chaux); le chlorure de calcium est destiné à dessécher l'acide, mais comme il se condense beaucoup d'acide cyanhydrique dans toute la longueur du tube, on est obligé d'en favoriser le dégagement, en le chauffant un peu au moyen de la grille sur laquelle le tube est placé.

$$\underbrace{\text{Hg Cy}}_{\text{Cyan. de merc.}},\ \underbrace{\text{HCl}}_{\text{A. chlorhydrique.}} = \underbrace{\text{HCy}}_{\text{A. cyanhydrique.}},\ \underbrace{\text{Hg Cl.}}_{\text{Protochlor. de merc.}}$$

Si l'on employait un grand excès d'acide chlorhydrique, on obtiendrait fort peu d'acide cyanhydrique, parce qu'il se formerait de l'ammoniaque et de l'acide formique (voy. p. 241).

Il est des chimistes qui pensent qu'il est plus avantageux de préparer l'acide *anhydre* en décomposant le cyanure de mercure par du gaz acide sulfhydrique sec. Quoi qu'il en soit, on peut remplacer le cyanure de mercure par celui de potassium, et l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique; lorsqu'on emploie l'acide chlorhydrique, il se forme un chlorure métallique, et l'hydrogène de l'acide s'unit au cyanogène, tandis que, sous l'influence de l'acide sulfurique sur le cyanure de potassium, l'eau est décomposée, son oxygène s'unit avec le métal, et l'hydrogène avec le cyanogène, de manière qu'il en résulte du sulfate de potasse et de l'acide cyanhydrique.

On prépare l'acide *cyanhydrique médicinal* en mélangeant l'acide anhydre avec 8,5 fois *son poids* d'eau, ou bien avec six fois autant d'eau distillée *en volume*. On l'obtient encore en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique dans une dissolution aqueuse de cyanure de mercure; on filtre lorsque *tout le mercure est précipité à l'état de sulfure* (1), et on mêle la liqueur obtenue avec un peu de carbonate de plomb, qui précipite l'excès d'acide sulfhydrique (Proust). Suivant

(1) Si l'on n'employait pas un excès d'acide sulfhydrique, l'acide cyanhydrique serait mêlé de cyanure de mercure.

MM. Caventou et Pelletier, pour obtenir l'acide cyanhydrique dont on fait usage en médecine, on doit employer 4 grammes de cyanure de mercure pour 32 grammes d'eau distillée.

Je parlerai des acides cyanhydriques ferrurés en faisant l'histoire du *bleu de Prusse* (voy. *Fer*).

DES COMPOSÉS D'HYDROGÈNE ET D'UN CORPS SIMPLE QUI NE SONT PAS ACIDES.

DU BISULFURE D'HYDROGÈNE. HS^2. **Équivalent** = 412,50.

Le bisulfure d'hydrogène est toujours liquide à la température ordinaire, d'un jaune tirant un peu sur le brun verdâtre; appliqué sur la langue, il la blanchit à la manière du bioxyde d'hydrogène, et y cause un sentiment de cuisson difficile à supporter; il décolore et altère la peau; il détruit facilement la couleur du tournesol; il ressemble, par sa consistance, tantôt à une huile essentielle, tantôt à une huile grasse; sa densité varie aussi : elle a été de 1,769 dans un bisulfure dont la fluidité n'était pas grande; son odeur est particulière et désagréable. Il n'est point solidifié par un froid de 20°—0°; il est décomposé à la température de 60 à 70° en acide sulfhydrique qui se dégage, et en soufre; il éprouve encore ce genre de décomposition lorsqu'il est abandonné à lui-même; il s'enflamme à l'air par l'approche d'une bougie enflammée, et il se produit de l'eau, du soufre et de l'acide sulfureux.

Le charbon très-divisé, le platine, l'or, l'iridium, et plusieurs autres métaux en poudre, en dégagent du gaz acide sulfhydrique sans paraître s'unir au soufre. Le bioxyde de manganèse, la magnésie, l'acide silicique, des fragments pulvérisés de baryte, de strontiane, de chaux, de potasse et de soude, et même la potasse et la soude dissoutes dans l'eau, en dégagent aussi du gaz acide sulfhydrique avec une *vive effervescence*. Les oxydes d'or et d'argent sont instantanément réduits; il y a *incandescence* et formation d'eau.

Le *bisulfure d'hydrogène* n'est pas sensiblement soluble dans l'eau, qui le décompose en partie et devient laiteuse; l'alcool agit de même sur lui.

L'éther le dissout et ne tarde pas à laisser déposer une foule d'aiguilles blanches qui deviennent jaunes par la dessiccation, et qui ne sont que du soufre.

Par son mélange avec les acides, il acquiert beaucoup de stabilité.

peut se conserver longtemps, et n'est plus décomposé par le bioxyde de manganèse. Ces propriétés, comme on le voit, le rapprochent singulièrement du bioxyde d'hydrogène.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le bioxyde de manganèse et sur l'éther.

Préparation. On verse de l'acide azotique du commerce étendu de deux fois son poids d'eau dans un grand entonnoir dont le bec doit être fermé avec un bouchon; puis on ajoute peu à peu du sulfhydrate sulfuré de chaux, obtenu en faisant bouillir pendant assez longtemps de l'eau sur la chaux et un excès de soufre; on agite continuellement la liqueur, et bientôt on voit le bisulfure qui commence à déposer : celui qui se sépare d'abord est plus liquide que celui qui se précipite en dernier lieu; il est aisé de les recueillir l'un et l'autre en fractionnant les produits.

Théorie. L'acide azotique s'empare de la chaux pour former un azotate ; l'acide sulfhydrique s'unit au soufre en excès et donne le bisulfure; il ne se dégage pas sensiblement d'acide sulfhydrique. Un fait remarquable et déjà connu depuis longtemps, c'est que si, au lieu d'agir comme je l'ai dit, on versait l'acide sur le sulfhydrate sulfuré, on n'obtiendrait point de bisulfure; en effet, alors le sulfhydrate décomposerait le bisulfure à mesure qu'il se produirait, et il se formerait du gaz acide sulfhydrique et un dépôt de soufre.

Il existe des sulfures d'hydrogène contenant un plus grand nombre d'équivalents de soufre. M. Thénard en a vu qui en renfermaient jusqu'à 6 et 8. Tout porte à croire même que le bisulfure qui vient d'être décrit est mélangé d'un ou de plusieurs de ces sulfures plus sulfurés (voy. *Annales de chimie et de physique*, septembre 1831).

DES CARBURES D'HYDROGÈNE.

L'hydrogène et le carbone forment des composés très-nombreux qui affectent tantôt l'état gazeux, tantôt l'état liquide ou solide. Comme ils proviennent en général de la décomposition de substances organiques, je n'en étudierai que trois ici : l'un est le protocarbure d'hydrogène, qui prend naissance spontanément dans la vase des marais; les deux autres sont le résultat de la distillation de la houille ou des corps gras. L'examen des autres carbures sera renvoyé à la chimie végétale.

DU PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE OU GAZ DES MARAIS. $H^4 C^2$.

Ce corps, produit dans beaucoup de circonstances naturelles ou artificielles, est en général le résultat de la décomposition de certaines matières organiques, soit par l'action de la chaleur, soit par leur fermentation spontanée; on le trouve surtout dans la vase des marais d'eaux stagnantes.

Il est gazeux, incolore, d'une odeur infecte lorsqu'il est recueilli de la vase, parce qu'il n'est pas pur; mais dans un état de pureté parfaite, il est *permanent*, inodore, insoluble dans l'eau, d'une densité de 0,559; son pouvoir réfringent est de 2,0927.

L'électricité le décompose en hydrogène et en carbone. Il absorbe l'oxygène, brûle avec une flamme bleuâtre beaucoup moins éclairante que celle du bicarbure d'hydrogène gazeux, et se transforme en acide carbonique et en eau.

Si l'on fait un mélange de protocarbure d'hydrogène gazeux et d'un excès de gaz chlore, on obtient, sous l'influence des rayons solaires, un *liquide* que l'on peut considérer comme un mélange d'éther *méthylchlorhydrique monochloré* $H^2 C^2 Cl^2$, d'éther *méthylchlorhydrique bichloré* ou *chloroforme* $HC^2 Cl^3$ et d'*éther méthylchlorhydrique perchloré* ou chlorure de carbone $C^2 Cl^4$. On verra, en traitant de la chimie organique, que l'alcool méthylique ou l'esprit de bois donne avec l'acide chlorhydrique de l'éther méthylchlorhydrique $H^3 C^2 Cl$, et que l'on obtient avec cet éther et le *chlore* gazeux *exactement* les mêmes produits qu'avec le protocarbure d'hydrogène gazeux; en sorte que ce gaz paraît être le point de départ de la série *méthylique :* ainsi on aurait

Protocarbure d'hydrogène. . .	$H^4 C^2$	gaz non liquéfiable.
Éther méthylchlorhydrique. . .	$H^3 C^2 Cl$	liquéfiable à une basse température.
Éther méthylchlorhydrique monochloré.	$H^2 C^2 Cl^2$	qui bout à 30°,5.
Éther méthylchlorhydrique bichloré ou *chloroforme* . . .	$H C^2 Cl^3$	qui bout à 61°.
Éther méthylchlorhydrique perchloré.	$C^2 Cl^4$	qui bout à 78°.

Quand on expose à la *lumière diffuse* trois volumes de *chlore* et un volume de protocarbure d'hydrogène gazeux, il y a détonation, et il se produit de l'acide chlorhydrique et du charbon.

Deux volumes de protocarbure d'hydrogène, contiennent quatre volumes d'hydrogène (deux équivalents) et deux de vapeur de carbone

(un équivalent); d'où il suit que pour les brûler et les transformer en eau et en acide carbonique, il faut quatre volumes d'oxygène, savoir deux pour brûler les quatre volumes d'hydrogène et deux pour brûler les deux volumes de carbone. La formule $H^4 C^2$ représente quatre volumes ou un équivalent de protocarbure d'hydrogène. En poids, le protocarbure est formé de 25 d'hydrogène et de 75 de carbone.

Caractères distinctifs. Gaz incolore, ne répandant pas des vapeurs à l'air, brûlant avec une flamme bleuâtre en donnant de l'eau et de l'acide carbonique, et exigeant pour cela deux volumes d'oxygène.

Préparation. On obtient le gaz des marais en plongeant dans une eau stagnante un flacon plein d'eau, dont le col est muni d'un entonnoir; on agite la vase avec un bâton, et le gaz, en se dégageant sous forme de grosses bulles, se rend sous l'entonnoir et remplit le flacon. Ainsi obtenu, le gaz n'est pas pur; il est mêlé d'acide carbonique dont on le débarrasse en l'agitant avec un peu de potasse ou d'eau de chaux, mais il reste toujours mêlé avec une assez grande proportion d'azote.

On le prépare plus facilement et plus pur en faisant passer de l'acide acétique en vapeur sur de la baryte chauffée au rouge dans un tube de verre; il se forme du carbonate de baryte et du protocarbure d'hydrogène.

$$\underbrace{H^4 C^4 O^4}_{\text{Acide acétique.}} , \underbrace{2\,Ba\,O}_{\text{Baryte}} = \underbrace{2(Ba\,O,\ [illegible]\ CO^2)}_{\text{Carbon. de baryte.}} , \underbrace{H^4 C^2}_{\text{Protocarbure.}}$$

On l'obtient aussi en chauffant, dans une petite cornue dont le col est armé d'un tube propre à recueillir les gaz, un mélange d'une partie d'acétate de soude avec trois ou quatre fois son poids de baryte caustique. Il se forme des carbonates de baryte et de soude, et le gaz se dégage pur. (Dumas.) Souvent il se développe spontanément dans les mines de houille, où il produit des explosions terribles; les mineurs le connaissent sous le nom de *feu grisou.*

DU BICARBURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (GAZ OLÉFIANT OU DES HOLLANDAIS). $H^4 C^4$.

Il est le produit de l'art, incolore, insipide, d'une *très-faible* odeur, à la fois éthérée et empyreumatique s'il a été bien purifié, et sans action sur l'*infusum* de tournesol; il éteint les corps enflammés; son poids spécifique est de 0,9852.

Soumis à l'action du *calorique* dans un tube de porcelaine, rempli de petits fragments de porcelaine, il est décomposé en charbon qui reste

dans le tube, et en hydrogène moins carboné, tel que H^4 C^2 ou H^8 C^2, tandis qu'il était formé de H^4 C^4 avant l'action de la chaleur. Si l'on met dans le tube du fil de cuivre, du nickel, du palladium ou du platine, et que l'on chauffe au rouge blanc, on obtient du gaz hydrogène pur, et il se forme des carbures de ces métaux. (Marchand, *Journal de pharmacie,* année 1843.)

Suivant Dalton, il peut être entièrement décomposé en hydrogène et en carbone par une grande quantité d'*étincelles électriques.*

Le gaz *oxygène* ne l'altère pas à froid ; mais si on élève la température d'un mélange d'un volume de ce gaz et de trois volumes de gaz oxygène, celui-ci est absorbé avec dégagement de calorique et d'une lumière éclatante, et il se produit de l'eau et de l'acide carbonique; mais si l'air ou l'oxygène ne sont pas en assez grande quantité, il se dépose du charbon.

Si on le fait passer à travers du *soufre* fondu dans un tube incandescent, il se forme du gaz acide sulfhydrique, et il se dépose du charbon.

Le *chlore* enlève l'hydrogène au bicarbure d'hydrogène, forme de l'acide chlorhydrique, et le carbone est mis à nu, pourvu que le mélange soit placé sous l'influence de la *lumière solaire* ou d'un corps en *ignition,* et que l'on agisse sur deux volumes de chlore et sur un de bicarbure d'hydrogène.

Si l'on fait arriver dans un ballon, à la température ordinaire et à la lumière *diffuse,* volumes égaux de chlore et de bicarbure d'hydrogène humides, on obtient, au bout d'un certain temps, la *liqueur des Hollandais,* laquelle étant lavée avec de l'eau distillée et rectifiée sur du chlorure de calcium a pour formule H^3 C^4 Cl, HCl; d'où il suit qu'un équivalent d'hydrogène a été remplacé par un équivalent de chlore, et qu'il s'est formé un équivalent d'acide chlorhydrique. Ce liquide est incolore, huileux, d'une saveur légèrement sucrée, d'une odeur *éthérée,* d'une densité de 1,280 à 0°, entrant en ébullition à 84°,5, brûlant par l'approche d'un corps en combustion, s'il a le contact de l'air, avec une flamme verte fuligineuse qui répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le *chlore* sec, au soleil, transforme H^3 C^4 Cl, HCl en un produit moins volatil, d'une densité de 1,422, qui bout à 115° = H^3 C^4 Cl^3; c'est la liqueur des Hollandais *monochlorée.* Par une nouvelle quantité de chlore, on obtient la *liqueur des Hollandais bichlorée* H^2 C^4 Cl^4, d'une densité de 1,576, et qui bout à 135°. Cette liqueur, soumise à son tour à l'action du chlore, donne la *liqueur des Hollandais trichlorée* H C^4 Cl^5, d'une densité

de 1,663 et qui bout à 153°. Enfin celle-ci, traitée par un excès de chlore au soleil, fournit des cristaux de sesquichlorure de carbone $C^4 Cl^6$, fusibles à 160°, entrant en ébullution à 180°. D'où il suit que les quatre équivalents d'hydrogène de la liqueur des Hollandais ont successivement été remplacés par quatre équivalents de chlore, et si l'on suppose que cette liqueur dérive primitivement d'un carbure d'hydrogène *encore inconnu,* $H^6 C^4$, on aura la série suivante :

Protocarbure inconnu.		$H^6 C^4$
Liqueur des Hollandais.		$H^4 C^4 Cl^2$
id.	monochlorée.	$H^3 C^4 Cl^3$
id.	bichlorée.	$H^2 C^4 Cl^4$
id.	trichlorée.	$H C^4 Cl^5$
id.	quadrichlorée.	$C^4 Cl^6$

En subissant ces divers changements, la molécule chimique du bicarbure d'hydrogène n'est pas altérée ; en effet, les formules des nouveaux composés représentent quatre volumes de vapeur, comme celle du bicarbure dont ils dérivent.

La liqueur des Hollandais est formée de volumes égaux de chlore et de gaz oléfiant; dans toutes ses réactions, elle se comporte comme une combinaison d'acide chlorhydrique avec le composé chloré $H^3 C^4 Cl$ dont j'ai parlé.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du *brome* dans un courant de bicarbure d'hydrogène gazeux, le brome se décolore, et l'on obtient une liqueur analogue à la liqueur des Hollandais, laquelle, étant lavée avec un peu d'eau et distillée à plusieurs reprises et alternativement sur de l'acide sulfurique concentré et sur de la baryte, constitue un produit liquide $H^4 C^4 Br^2$, d'une odeur éthérée, d'une densité de 2,16 à 21°, entrant en ébullition à 133° et se solidifiant à + 13° en une masse blanche cristalline semblable au camphre. Lorsqu'on distille ce liquide avec une dissolution alcoolique de potasse, il se forme du bromure de potassium et un gaz $H^3 C^4 Br$, désigné sous le nom de *bicarbure d'hydrogène monobromé,* lequel est transformé par le brome en un liquide $H^3 C^4 Br^3$.

En faisant agir ensemble dans un matras de l'*iode* et du bicarbure d'hydrogène gazeux à la température de 50° à 60°, on obtient des aiguilles jaunâtres qui ne tardent pas à devenir blanches par l'action prolongée du bicarbure; purifiées par une eau potassée ou ammoniacale, ces aiguilles $= H^4 C^4 I^2$ correspondent à la liqueur des Hollandais; elles ont une odeur éthérée, vive, pénétrante; elles fondent à 73° et se détruisent à une température un peu plus élevée; la lumière les décom-

pose également. La dissolution alcoolique de potasse les transforme en un liquide volatil $= H^3 C^4 I$ (*bicarbure d'hydrogène monoiodé*) et en un carbure d'hydrogène gazeux.

Cent litres d'eau absorbent 15,3 de bicarbure d'hydrogène gazeux. Si on le fait passer à travers un tube de porcelaine rouge avec de la vapeur d'eau, celle-ci est décomposée par le charbon que dépose le bicarbure d'hydrogène (voyez p. 248).

Ceux des acides formés par l'oxygène qui sont susceptibles d'être décomposés par l'hydrogène et par le carbone le sont également par le bicarbure d'hydrogène à une température rouge. Il y en a cependant quelques-uns qui peuvent, à une température moins élevée, se combiner avec ce gaz et donner naissance à plusieurs produits.

L'acide *sulfurique monohydraté* dissout assez facilement le bicarbure d'hydrogène gazeux, ce qui n'a pas lieu pour le protocarbure gazeux. Le même acide *anhydre* donne avec le bicarbure un composé blanc $= H^4 C^4, 4 SO^3$, fusible vers 80°, déliquescent, improprement désigné sous le nom de *sulfate de carbyle*. Si l'absorption de l'humidité atmosphérique par ce corps se fait lentement et sans élévation de température, il se trouve transformé en acide *éthionique* $H^5 C^4 O, 4 SO^3$, lequel donne, avec la plupart des bases, des sels cristallisables. On verra plus tard que cet acide peut être considéré comme un composé d'un équivalent d'éther ordinaire $H^5 C^4 O$ et de quatre d'acide sulfurique; c'est une sorte d'acide sulfovinique ou d'éther vinique. En faisant bouillir pendant quelques instants sa dissolution aqueuse, on le décompose en deux équivalents d'acide sulfurique et en acide *iséthionique* $H^5 C^4 O, 2 SO^3$, identique par sa composition avec l'acide sulfovinique (éther vinique), quoiqu'il en diffère par quelques-unes de ses propriétés.

Le gaz *bioxyde d'azote*, à une température élevée et sous l'influence de l'éponge de platine, transforme le bicarbure d'hydrogène en eau, en ammoniaque, en acides carbonique et cyanhydrique, qui s'unissent et forment du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque (Kuhlmann).

Un volume de gaz bicarbure d'hydrogène contient deux volumes d'hydrogène (un équivalent) et deux volumes de carbone (un équivalent), d'où il suit que pour le faire brûler il faut trois volumes d'oxygène, savoir : un pour les deux volumes d'hydrogène et deux pour les deux volumes de carbone. La formule $H^4 C^4$ exprime quatre volumes de ce gaz. En poids, le bicarbure d'hydrogène est formé de 14,29 d'hydrogène et de 85,71 de carbone.

Caractères distinctifs. Gaz incolore, ne répandant pas des vapeurs à l'air, brûlant avec une belle flamme blanche en donnant de l'eau et de

l'acide carbonique, et exigeant pour cela trois volumes d'oxygène. Le chlore en sépare le carbone si l'on met le feu au mélange des deux gaz.

Il a été découvert par les chimistes hollandais. Il est délétère; on ne s'en sert pas en médecine. On emploie aujourd'hui avec succès, dans l'éclairage, un gaz que l'on obtient en décomposant par le feu la houille, les huiles ou des matières résineuses, et qui renferme du bicarbure d'hydrogène.

Préparation du bicarbure d'hydrogène gazeux. On fait bouillir, dans une cornue qui doit être seulement remplie au tiers, un mélange d'une partie d'alcool à 0,85 et de six parties d'acide sulfurique monohydraté; on cesse de chauffer dès que le mélange commence à se carboniser et qu'il se dégage de l'acide sulfureux; le bicarbure gazeux obtenu peut contenir de l'alcool, de l'éther, de l'acide sulfureux, et de l'acide carbonique; on le purifie en le faisant passer d'abord à travers un flacon renfermant de l'acide sulfurique concentré, pour lui enlever l'alcool et l'éther, puis à travers un second flacon, dans lequel on a préalablement introduit une dissolution de potasse caustique.

Théorie. On a pensé qu'à raison de son affinité pour l'eau, l'acide sulfurique enlevait à l'alcool deux équivalents d'oxygène et d'hydrogène pour former deux équivalents d'eau, et que l'alcool se trouvait ramené à l'état de bicarbure d'hydrogène $H^4\,C^4$.

$$\underbrace{H^6\,C^4\,O^2}_{\text{Alcool.}},\ \underbrace{SO^3\,HO}_{\text{A. sulfuriq.}},\ =\ SO^3,\ 3\,HO,\ \underbrace{H^4\,C^4}_{\text{Bicarbure.}}$$

Cette explication n'est pas soutenable depuis que M. Mitscherlich a prouvé, en faisant arriver peu à peu des vapeurs d'alcool sur un mélange de 100 p. d'acide sulfurique concentré et de 30 parties d'eau chauffée à 160°, qu'il se dégage *de l'eau* et du bicarbure d'hydrogène gazeux, et que la quantité d'eau qui se volatilise *est exactement égale* à celle qui formerait de l'alcool avec le bicarbure d'hydrogène; il est évident que, s'il se dégage de l'eau, celle-ci ne peut pas servir à trihydrater l'acide sulfurique $SO^3\,HO$. On sait d'ailleurs que la proportion d'acide sulfurique indiquée peut transformer en eau et en bicarbure d'hydrogène une quantité presque indéfinie d'alcool. Il ne reste plus, pour expliquer la formation de ce bicarbure, que l'influence de la *force catalytique* (voy. p. 9); c'est-à-dire que, par sa présence, l'alcool est transformé en eau et en bicarbure, sans que l'acide prenne la moindre parcelle de cette eau.

Si, au lieu d'arrêter l'opération lorsque la matière commence à se carboniser, on la poussait plus loin, le mélange noircirait, se boursoufle-

rait considérablement, et il resterait dans la cornue une matière noire contenant de l'acide sulfurique, de l'acide sulfovinique $= H^5 C^4 O, HO, 2 SO^3$, et un corps noir dont la formule serait $H^{24} C^{80} S^3 O^{20}$. J'ai déjà dit qu'il se dégagerait de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique; d'où il suit qu'une partie de l'acide sulfurique aurait été décomposée.

DU GAZ DOUBLE BICARBURE D'HYDROGÈNE. $H^2 C^2$.

Ce gaz est incolore, permanent à la température ordinaire, liquéfiable à — 18° c., d'un poids spécifique de 1,86 à 1,93. Approché d'un corps en combustion, il brûle avec une flamme brillante qui possède un pouvoir éclairant plus considérable que celui de tous les autres gaz. L'eau le dissout à peine; l'acide sulfurique peut en prendre environ cent fois son volume. Il se combine avec un volume de chlore égal au sien, et donne lieu à un liquide analogue à celui que produit le bicarbure d'hydrogène dans les mêmes circonstances.

Un volume renferme quatre volumes de vapeur de carbone (deux équivalents) et quatre volumes d'hydrogène (deux équivalents), il exige donc six volumes de gaz oxygène pour être complétement brûlé: savoir, quatre pour le carbone et deux pour l'hydrogène; il se forme de l'acide carbonique et de l'eau. Il est deux fois plus condensé que le bicarbure d'hydrogène.

Préparation. On soumet à une pression de 30 atmosphères le gaz provenant de la distillation des corps gras, le liquide obtenu étant distillé se partage en plusieurs produits inégalement volatils; le plus volatil de tous, chauffé, fournit ce gaz (Faraday).

Éclairage au gaz.

La première idée de cet éclairage est due à Lebon, ingénieur français, qui la mit en pratique en Angleterre en 1786; en distillant du bois pour obtenir de l'acide acétique et du charbon, il s'éclaira avec le gaz qu'il recueillit pendant l'opération. Six ans après, Murdoch employa avec plus d'avantage le gaz provenant de la distillation de la houille. Plus tard, on a fait usage d'autres matières, telles que les huiles, les graisses, les goudrons, le marc de raisin, la lie de vin.

L'expérience a démontré que

100 litres de *cannel coal* donnent.	32,000	litres de gaz.
100 litres de houille anglaise de 1re qualité donnent	25,000	id.

100 litres de houille du nord de la France donnent. .	21,000	litres	de gaz
100 litres de brai sec donnent.	89,121		id.
100 litres d'huile donnent.	83,000		id.
100 litres de marc de raisin.			
100 litres de lie de vin.			

Composition. La composition du gaz de l'éclairage varie suivant la nature du corps qui l'a fourni. Voici les noms des gaz et des vapeurs dont on a constaté la présence dans ce gaz jusqu'à ce jour : l'*hydrogène*, l'*oxyde de carbone*, le *proto*, le *bicarbure d'hydrogène*, le gaz *double bicarbure d'hydrogène* (ce dernier se produit exclusivement pendant la distillation des corps gras), le gaz *acide carbonique*, le *carbonate d'ammoniaque*, l'*azote*, le *sulfure d'ammoniaque*, le *cyanogène*, le *sulfure de carbone*, des *carbures liquéfiables*, de la *naphthaline*, de la *paranaphthaline*, de la *benzine*, etc. Parmi ces corps, il en est qui sont incombustibles, et qui diminueraient l'intensité de la lumière, si on ne les séparait pas des gaz éclairants. Le Dr Henry a vu, en expérimentant sur la houille, que les quantités relatives des gaz composant le gaz *éclairant* qu'elle donnait variaient aux diverses époques de l'opération. Voici les résultats qu'il a constatés :

	Densité.	Bicarbure d'hydrog.	Protocarb. d'hydrog.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Azote.
Au commencement de l'opération. .	0,650	13	82,5	3,2	0,0	13,0
Après 5 heures. . .	0,500	7	56,0	11,0	21,3	4,7
Après 10 heures. . .	0,345	0	20,0	10,0	60,0	10,0

On sait aussi que si l'on compare le pouvoir éclairant du gaz de plusieurs origines, on trouve que 106 à 110 litres de gaz de la houille, que 58 à 60 litres de gaz de la résine, et que 28 à 30 litres de gaz de l'huile, brûlent pendant une heure, en produisant la même quantité de lumière qu'une lampe de Carcel, qui brûle 42 grammes d'huile de colza purifiée.

Le gaz extrait de la houille, étant celui dont on se sert le plus ordinairement, me servira d'exemple pour la préparation de ce produit.

On introduit dans des cylindres de fonte placés horizontalement dans un four des morceaux de houille grasse; l'appareil, après avoir été fermé avec soin, est chauffé jusqu'au rouge-cerise; alors la houille se décompose; il se forme du gaz qui, par des tubes placés à la partie antérieure du cylindre, va se rendre dans un barillet rempli d'eau, qui tout à la fois sert à refroidir un peu de gaz et à empêcher toute communication de l'air extérieur avec l'intérieur de l'appareil. Après

avoir traversé ce liquide, il se rend dans un condenseur qui sert à retenir le goudron et l'eau chargée des sels ammoniacaux qui se produisent et qui ont été entraînés par le gaz; de là on fait passer celui-ci dans le dépurateur, qui consiste en deux cavités, ordinairement en maçonnerie, où l'on place les uns au-dessus des autres plusieurs lits de mousse sur laquelle on a répandu de la chaux vive en poudre.

Le gaz arrive par la partie inférieure dans le dépurateur ainsi disposé, et sort par la partie supérieure, après avoir traversé la couche de mousse et de chaux, qui l'a débarrassé en grande partie de l'acide sulfhydrique qui lui donnait des propriétés si nuisibles. De là il est conduit sous une cloche en tôle, appelée gazomètre, placée sur l'eau, et qui sert de réservoir pour l'accumulation du gaz jusqu'à ce qu'il soit transporté, au moyen de tubes, au lieu de consommation. Ce n'est que par une pression convenablement calculée que le gaz peut, en sortant du gazomètre, parcourir tous les tuyaux qui lui livrent passage, avec la vitesse nécessaire pour qu'en ouvrant les robinets qui les terminent au lieu de consommation, il sorte en un jet toujours égal et qui n'en laisse passer que la quantité qui peut être brûlée dans le même temps. Cette pression peut être évaluée communément à celle qu'exercent 3 centimètres d'eau répandue à la surface du gazomètre. Tout le monde connaît aujourd'hui la lumière éclatante que l'on obtient par ce moyen; mais on sait aussi quels inconvénients lui sont inhérents, indépendamment des explosions terribles qu'il peut causer dans tous les lieux où il s'accumule, quand il a été mélangé avec l'air atmosphérique.

Il n'est jamais débarrassé de tout le gaz sulfhydrique formé aux dépens des sulfures que l'on trouve toujours dans les houilles : aussi noircit-il toutes les dorures, les peintures blanches faites avec le carbonate de plomb, et altère-t-il les couleurs des tissus avec une grande rapidité; cependant on donne la préférence à la houille, parce qu'elle est très-commune, d'un très-bas prix, et qu'elle fournit, outre le gaz de l'éclairage, du coke.

Le gaz qui résulte de la décomposition des matières grasses et résineuses n'offre pas les inconvénients qui viennent d'être signalés; mais comme il contient une très-grande proportion d'oxyde de carbone, et qu'il est très-vénéneux, il peut occasionner des accidents fâcheux s'il échappe à la combustion.

Le gaz d'*huile* et de *résine* est plus éclairant que celui de la houille, parce qu'il contient plus de bicarbure d'hydrogène gazeux et divers carbures d'hydrogène très-volatils; il ne renferme d'ailleurs ni de l'acide sulfhydrique, ni du sulfure de carbone, ni de l'ammoniaque, substances

qui se trouvent ordinairement dans le gaz de la houille mal épurée.

Les *corps gras* et les *résines* ne peuvent être réduits en gaz qu'en les faisant tomber par petites portions dans des cornues convenablement chauffées et contenant du coke pour multiplier le contact des produits volatils.

Le charbon que l'on trouve dans les cylindres après la calcination de la houille porte le nom de coke; c'est du charbon presque pur, ne contenant plus que les matières minérales fixes que la chaleur n'a point décomposées ni dégagées : c'est un excellent combustible.

Dans ces derniers temps, M. Gillard est parvenu à produire un gaz très-éclairant, en faisant arriver sur du platine incandescent du gaz *hydrogène* obtenu en décomposant de la vapeur d'eau par du charbon ou par du fer chauffés au rouge (voy. *Journ. de pharm.,* février 1850).

DES COMPOSÉS DE PHOSPHORE ET D'HYDROGÈNE.

On compte aujourd'hui trois composés différents d'hydrogène et de phosphore, savoir :

Un phosphure solide.	$= H\ Ph^2$
Un phosphure liquide.	$= H^2\ Ph$
Un phosphure gazeux (non spontanément inflammable)	$= H^3\ Ph$

J'emprunte à MM. Leverrier et Paul Thénard les principaux faits sur la constitution de ces corps.

DU PHOSPHURE SOLIDE (HYDRURE DE PHOSPHORE). $H\ Ph^2$. Équivalent = 812,50.

Il a été découvert en 1835 par M. Leverrier. Il est solide, floconneux, jaune-serin, plus dense que l'eau, insipide, d'une légère odeur alliacée. Chauffé avec le contact de l'air, il ne s'enflamme qu'à 160°; au delà de 175°, il se décompose en hydrogène et en phosphore, si on le chauffe au milieu du gaz acide carbonique. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Une goutte d'acide azotique fort l'enflamme sur-le-champ, et il brûle avec une longue flamme. C'est lui qui se dépose lorsque le gaz phosphure d'hydrogène, spontanément inflammable, se décompose par l'action de la lumière solaire ou diffuse.

Préparation. On reçoit dans l'acide chlorhydrique liquide le gaz spon-

tanément inflammable; le phosphure solide se dépose, on le lave à l'eau froide et on le dessèche rapidement dans la machine pneumatique.

Il est sans usages.

DU PHOSPHURE LIQUIDE. H^2 Ph. Équivalent = 425.

Il a été découvert en 1844 par M. Paul Thénard. Il est incolore, transparent, d'une tension considérable; il reste liquide à — 10°. *Il s'enflamme avec une extrême énergie* au contact de l'air, et il brûle avec une flamme blanche douée de l'éclat le plus vif. Il détermine à froid l'inflammation des gaz formés d'éléments combustibles, tels que le cyanogène, l'hydrogène, le bicarbure d'hydrogène, le phosphure d'hydrogène non inflammable spontanément H^3 Ph, etc.; c'est en quelque sorte un incendie qu'une étincelle allume, et qui continue tant que la flamme trouve un aliment. Exposé à la lumière solaire et même à la lumière diffuse, il se change rapidement en phosphure jaune solide et en gaz phosphure d'hydrogène non spontanément inflammable; cette facile décomposition rend très-dangereuses les expériences sur le phosphure d'hydrogène liquide.

$$\underset{\text{Phosphure liquide.}}{\underline{5\,H^2\,Ph}} = \underset{\text{Phosphure solide.}}{\underline{H\,Ph^2}},\ \underset{\text{Phosph. non spontaném. inflamm.}}{\underline{3\,H^3\,Ph}}$$

Le dédoublement dont je parle, en deux autres phosphures, s'opère encore plus promptement, lorsqu'on met le phosphure liquide en contact avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, le chlorure de phosphore, etc.

Préparation. Il suffit, pour obtenir ce corps, de faire arriver dans des tubes recourbés en U le gaz phosphure d'hydrogène spontanément inflammable qui se produit lorsqu'on met dans l'eau du phosphure de calcium; on ne tarde pas à recueillir le phosphure d'hydrogène liquide. Le phosphure de calcium employé à cet effet est composé de deux équivalents de phosphate de chaux et de cinq de phosphure de calcium (voy. *Calcium*).

DU PHOSPHURE GAZEUX (GAZ HYDROGÈNE PHOSPHORÉ NON SPONTANÉMENT INFLAMMABLE). H^3 Ph. Équivalent = 437,50.

Il est incolore, permanent, élastique comme l'air, d'une odeur alliacée, d'une densité de 1,185, sans action sur le tournesol. L'eau en absorbe un huitième de son volume. Il ne brûle pas spontanément

à l'air ni dans le gaz oxygène, cependant il détone lorsqu'il est mêlé avec ce gaz à l'approche d'un corps enflammé; il se forme de l'eau, et, suivant les proportions d'oxygène, il se produit de l'acide phosphorique ou de l'acide phosphoreux. Il suffit d'une température de 100° pour que le gaz s'enflamme ; mélangé avec un atome de phosphure liquide, il s'enflamme instantanément.

Préparation. On l'obtient pur en projetant du phosphure de calcium dans *de l'acide chlorhydrique presque fumant,* au moyen d'un tube vertical plongeant dans le liquide acide ; il se forme, en même temps que ce gaz, une quantité considérable de phosphure solide, qui reste en suspension dans l'acide chlorhydrique sans y subir d'altération. On peut encore préparer ce gaz en chauffant, en vaisseaux clos, l'acide phosphoreux concentré jusqu'à consistance de sirop.

DU PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX (HYDROGÈNE PERPHOSPHORÉ SPONTANÉMENT INFLAMMABLE).

Ce gaz ne constitue pas un corps particulier, comme on l'a cru pendant longtemps; il est formé de phosphure gazeux non inflammable H^3 Ph, mélangé d'une très-petite quantité de phosphure liquide, *auquel il doit la propriété de s'enflammer spontanément.* La présence de ce phosphure liquide dans ce gaz ne peut être mise en doute, puisqu'il suffit d'un simple abaissement de température pour l'en séparer. Veut-on savoir maintenant pourquoi le gaz spontanément inflammable perd la propriété de s'enflammer spontanément lorsqu'on l'abandonne à lui-même, à la lumière solaire ou diffuse; c'est que le phosphure liquide qu'il contenait d'abord s'est décomposé en *phosphure jaune solide* qui se dépose, et en phosphure d'hydrogène non inflammable H^3 Ph. Déjà M. Leverrier avait annoncé que ce gaz n'était pas un corps particulier, mais il l'avait cru formé de phosphure d'hydrogène non inflammable et de phosphure d'hydrogène *solide.*

Le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable paraît prendre naissance dans les cimetières et dans tous les lieux où il y a putréfaction de matières animales phosphorées. Lorsqu'on le laisse échapper bulle à bulle dans l'atmosphère, il se produit, outre la flamme, une fumée blanche circulaire, ayant la forme d'un anneau horizontal qui s'élargit à mesure qu'elle s'élève, si toutefois l'atmosphère est tranquille : cette fumée est composée de l'eau et de l'acide phosphorique qui résultent de l'action qu'exerce l'oxygène de l'air sur le gaz hydrogène et sur le phosphore. Thomas Thomson assure que la combinaison des deux gaz n'est

accompagnée de flamme qu'autant qu'il se produit assez de chaleur pour que la température soit au moins à 64° therm. cent. La flamme est bien plus éclatante si l'on fait arriver le gaz bulle à bulle dans un flacon à moitié rempli de gaz oxygène et d'eau.

Préparation. On obtient le gaz inflammable spontanément en décomposant la plupart des hypophosphites par le feu, ou en faisant agir les alcalis sur le phosphore et sur l'eau. Pour se le procurer d'après ce dernier procédé, on introduit dans une petite fiole munie d'un tube recourbé une bouillie faite avec douze parties de chaux vive éteinte par l'eau, une partie de phosphore coupé en petits fragments, et un peu d'eau ; on chauffe graduellement ce mélange, et l'on ne tarde pas à obtenir du gaz phosphure d'hydrogène, que l'on recueille sur le mercure lorsqu'il s'enflamme spontanément, et que l'air de l'appareil s'est dégagé ; il reste dans la fiole du phosphate de chaux avec excès de chaux : d'où il suit que l'eau a été décomposée ; l'oxygène a acidifié une portion du phosphore, tandis que l'hydrogène en s'emparant de l'autre portion, a donné naissance au gaz dont je parle. On peut aussi l'obtenir en mettant dans la fiole 8 ou 12 grammes d'une dissolution concentrée de potasse, et 75 à 95 centigrammes de phosphore ; dans tous les cas, le gaz qui se dégage vers la fin de l'opération ne s'enflamme plus spontanément.

DE L'HYDROGÈNE AZOTÉ. H^3 Az. Équivalent = 212,50.

L'ammoniaque (*alcali volatil* des anciens chimistes) n'existe jamais pure dans la nature ; on la trouve souvent, combinée avec des acides, dans l'urine de l'homme, dans les excréments des chameaux, dans les produits de la putréfaction d'un très-grand nombre de substances animales, enfin dans quelques mines d'alun. Séparée par l'art des composés qui la renferment, l'ammoniaque se présente à l'état gazeux.

Le *gaz ammoniac* est incolore, doué d'une odeur forte, pénétrante, et d'une saveur âcre, caustique ; il est beaucoup plus léger que l'air ; son poids spécifique est de 0,597 ; il *verdit le sirop de violettes* avec beaucoup d'énergie et rétablit la couleur bleue du papier de tournesol rougi par un acide. Il éteint les corps enflammés, après que le disque de la flamme a été agrandi. Le gaz ammoniac, parfaitement sec, se condense en un liquide incolore par un simple refroidissement à 40° — 0. A + 10°, il peut être liquéfié si on le soumet à une pression équivalente à celle de six atmosphères et demie ; on l'obtient facilement sous cet état en chauffant légèrement, dans un tube en verre résistant et fermé aux deux bouts,

du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac sec ; l'ammoniaque se dégage et vient se liquéfier dans la partie du tube que l'on a entourée d'un mélange réfrigérant ; ainsi liquéfié, il offre une densité de 0,76. Faraday a *solidifié* le gaz ammoniac en l'exposant au froid qui résulte d'un mélange d'acide carbonique *solide* et d'éther ; dans cet état, il est blanc, cristallin, transparent, d'une odeur faible, et plus pesant que l'ammoniaque liquide.

Si, après l'avoir bien desséché au moyen de la potasse cassée en petits morceaux (1), on le fait passer dans un tube de porcelaine chauffé au-dessus du rouge-cerise, verni intérieurement, luté extérieurement, ne renfermant dans sa capacité aucun fragment de bouchon, il ne se décompose qu'imparfaitement ; mais si le tube contient des fragments de porcelaine, ou mieux des fils métalliques de fer, de cuivre, d'argent, de platine ou d'or, le gaz ammoniac se décompose en totalité ou en grande partie ; la portion décomposée est transformée en hydrogène et en azote dans le rapport de 3 à 1 en volume ; et l'expérience prouve : 1° que le poids des métaux employés augmente d'une quantité notable ; le fer, par exemple, peut prendre jusqu'à 11,5 pour 100 d'augmentation de poids (2) ; 2° que leur poids spécifique diminue : la densité du fer est quelquefois réduite à 5, et celle du cuivre à 5,5 ; 3° que le fer et le cuivre jouissent de cette propriété à un plus haut degré que les autres métaux, puisqu'il faut huit fois plus de platine que de fer pour produire le même effet ; 4° que plusieurs d'entre eux changent de propriétés physiques : le fer, par exemple, et le cuivre deviennent cassants ; 5° enfin, que leur action est d'autant plus grande que la température est plus élevée. M. Despretz attribue les diverses altérations qu'apporte l'action du gaz ammoniac dans les propriétés des métaux à la *combinaison durable* ou *instantanée entre l'azote* de l'ammoniaque et *ces métaux* (*Annales de chimie*, octobre 1829).

D'après M. Grove, le gaz ammoniac double de volume se décompose et fournit trois volumes d'hydrogène et un d'azote, lorsqu'on le met en contact avec un fil de platine rendu incandescent par une batterie voltaïque.

En faisant passer, au moyen de la bouteille de Leyde, deux ou trois

(1) Le chlorure de calcium, dont on se sert avec tant d'avantage pour dessécher les gaz, ne saurait être employé ici, parce qu'il absorbe le gaz ammoniac.

(2) D'après M. Schrœtter, le cuivre n'augmenterait pas de poids (*Journal de pharm.*, 1812).

cents décharges *électriques* à travers une petite quantité de gaz ammoniac, on le décompose en gaz hydrogène et en gaz azote.

A la température ordinaire, le gaz *oxygène* n'agit point sur lui ; mais si on chauffe le mélange au moyen d'une bougie allumée ou d'une étincelle électrique, le gaz ammoniac est décomposé ; l'oxygène s'empare de son hydrogène pour former de l'eau ; une petite partie du gaz azote s'unit aussi avec l'oxygène et produit de l'acide azotique ; mais la majeure partie du gaz azote est mise à nu. Le *soufre* en vapeur décompose le gaz ammoniac, et il en résulte un mélange de gaz hydrogène et de gaz azote et du sulfhydrate d'ammoniaque, dont une partie contient un excès de soufre. Le *charbon* rouge le décompose et donne naissance à du gaz hydrogène et à du cyanhydrate d'ammoniaque.

$$\underbrace{2\,H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque.}},\ \underbrace{2\,C}_{\text{Carbone.}} = \underbrace{H^3\,Az,\,HC^2Az}_{\text{Cyanhydrate d'amm.}},\ \underbrace{2\,H}_{\text{Hydrogène.}}$$

L'hydrogène est sans action sur le gaz ammoniac.

Si l'on introduit quelques bulles de *chlore* gazeux sec dans une cloche presque pleine de gaz ammoniac également sec, disposée sur la cuve à mercure, celui-ci est rapidement absorbé et en partie décomposé ; il y a dégagement de calorique et de lumière : l'hydrogène de la portion de gaz ammoniac décomposé forme, avec le *chlore*, de l'acide chlorhydrique, qui, se combinant dans le même instant avec l'ammoniaque non décomposée, donne naissance à des *vapeurs blanches épaisses* de chlorhydrate d'ammoniaque *anhydre :* l'azote provenant du gaz ammoniac décomposé est mis à nu et reste dans la cloche. On obtient les mêmes produits si l'on met ensemble l'ammoniaque et le *chlore*, l'un et l'autre à l'état liquide, ainsi que je l'ai dit à l'article *Azote*.

$$\underbrace{4\,H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque.}},\ \underbrace{3\,Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{3\,H^3\,Az,\,HCl}_{\text{Chlorhydrate.}},\ \underbrace{Az}_{\text{Azote.}}$$

En admettant que l'ammoniaque soit de l'*oxyde* d'*ammonium* (voyez p. 264), les vapeurs blanches seraient formées de *chlorure d'ammonium* anhydre, et dans ce cas il faudrait supposer qu'un équivalent d'hydrogène d'une partie de l'ammoniaque décomposée se serait porté sur l'oxygène de la portion d'ammoniaque non décomposée, pour former de l'eau et donner naissance à de l'*ammonium* $= H^4\,Az$.

Le *brome* agit sur l'ammoniaque, comme le chlore.

Si l'on met en contact de l'*iode* et du gaz ammoniac parfaitement secs, on obtient sur-le-champ un liquide visqueux, d'un aspect métallique,

considéré par les chimistes comme $H^9 I^2 Az^3$, et que M. Millon est disposé à croire formé d'iodhydrate d'ammoniaque et d'azoture d'iode; cet azoture ne tarde pas à s'emparer d'une nouvelle quantité de gaz ammoniac, et donne naissance à un liquide moins visqueux, d'un rouge brun, qui, d'après Sérullas, constitue un azoture avec excès d'ammoniaque. Aucun des deux n'est détonant; mais si on le verse dans l'eau, on obtient de l'azoture d'iode sous forme d'une poudre fulminante, et de l'iodhydrate d'ammoniaque. Si l'on agit à chaud, l'iode décompose l'ammoniaque et donne de l'acide iodhydrique et de l'azote.

L'*azote* est sans action sur le gaz ammoniac.

Exposé à l'*air*, ce gaz ne subit aucune altération à froid et ne répand point de vapeurs, quoiqu'il soit excessivement soluble dans l'eau. Si la température est élevée, on observe les mêmes phénomènes que ceux que produit sur lui le gaz oxygène, mais à un degré plus faible. Cependant, si l'on fait passer un mélange d'air et de gaz ammoniac à une température de 300° sur de l'éponge de platine, tout le gaz ammoniac est transformé en acide azotique, aux dépens de l'oxygène de cet air (Kuhlmann).

L'*eau*, à la température et à la pression ordinaires, peut en dissoudre 670 fois son volume, ce qui fait à peu près le tiers de son poids. On peut s'assurer de cette grande solubilité du gaz ammoniac, par les moyens employés pour prouver celle du gaz acide chlorhydrique. Il est aisé de prévoir qu'un morceau de glace doit être liquéfié par ce gaz aussi vite que par des charbons ardents.

L'ammoniaque liquide, connue sous le nom d'*alcali volatil*, d'*alcali fluor*, d'*esprit de sel ammoniac*, est la dissolution de ce gaz dans l'eau. Elle est incolore; son odeur, sa saveur, et son action sur le sirop de violettes, sont les mêmes que celles du gaz. Si elle est très-concentrée, on peut l'obtenir cristallisée en aiguilles, en la soumettant lentement à un froid de 40°; chauffée, elle laisse dégager presque tout le gaz, et s'affaiblit; son poids spécifique est de 0,9054 lorsqu'elle est formée de 23,37 de gaz ammoniac et de 74,63 parties d'eau; il est au contraire de 0,9713 si le gaz ammoniac dissous n'est que 7,17, et l'eau 92,83. Lorsqu'on fait passer du *cyanogène* sur l'ammoniaque liquide, on obtient du cyanhydrate d'ammoniaque, une grande quantité de matière charbonneuse, d'un brun foncé, de l'oxalate d'ammoniaque et de l'urée, qui peut être considérée comme du cyanate d'ammoniaque. (Wœhler.)

Le *bioxyde d'azote* et le gaz ammoniac sont décomposés sous l'influence du platine excessivement divisé; tout l'hydrogène de l'ammoniaque passe à l'état d'eau en se combinant avec l'oxygène du bioxyde, et l'azote contenu dans les deux corps devient libre.

Les *oxacides hydratés* forment avec l'ammoniaque des sels qui contiennent constamment un équivalent d'eau. Les *hydracides* donnent des sels qui renferment l'hydracide et les éléments de l'ammoniaque, tandis qu'ils fournissent avec les oxydes métalliques des sels terminés en *ure* (voy. p. 226). Les acides *anhydres*, au lieu de former des sels proprement dits avec l'ammoniaque, donnent naissance à des *amides*. Gay-Lussac a prouvé que les combinaisons du gaz ammoniac avec les acides gazeux avaient lieu dans des rapports très-simples, c'est-à-dire avec la moitié de son volume, ou avec un volume égal au sien ou double de l'acide gazeux.

Les chlorures de phosphore, de silicium, et plusieurs chlorures métalliques, se combinent avec l'ammoniaque, et donnent des composés analogues aux sels, dans lesquels l'ammoniaque joue le rôle de base, et le chlorure celui d'acide (Persoz, *Ann. de chim. et de phys.*, t. XLIV).

Caractères distinctifs. Gaz incolore, d'une odeur *sui generis*, verdissant le sirop de violettes, et répandant des fumées blanches épaisses de chlorhydrate d'ammoniaque lorsqu'on en approche un tube trempé dans de l'acide chlorhydrique liquide.

Usages et mode d'action. On emploie l'ammoniaque comme réactif dans les laboratoires. Son action sur l'économie animale est des plus meurtrières; elle enflamme fortement les tissus avec lesquels on la met en contact, et paraît agir comme un puissant stimulant du système nerveux. Respiré à l'état de gaz, ou introduit dans l'estomac à l'état liquide et concentré, ce corps ne tarde pas à développer des symptômes inflammatoires et nerveux qui sont bientôt suivis de la mort, s'il a été employé en assez grande quantité et à un certain degré de concentration. Son action est beaucoup moins vive lorsqu'on le prend affaibli : dans ce cas, il augmente la chaleur générale, la fréquence du pouls et la transpiration; il provoque la sueur, et fait souvent reparaître des phlegmasies qui étaient supprimées. Les médecins peuvent par conséquent s'en servir avec succès lorsqu'il est administré avec prudence. Tantôt on l'introduit dans l'estomac, tantôt on l'applique à l'extérieur, tantôt enfin on l'emploie à l'état de gaz. On le fait prendre *intérieurement* dans certaines fièvres dites putrides accompagnées d'affaissement, afin de déterminer la crise par les sueurs ; dans certaines fièvres ataxiques lentes, dans les maladies éruptives rentrées ou dans celles dont l'éruption est difficile, dans les affections rhumatismales lentes, dans les piqûres de divers reptiles et insectes venimeux. On l'associe, suivant l'indication que l'on veut remplir, à des potions toniques ou sudorifiques, et on en met 20 ou 30 gouttes dans 160 grammes de potion que l'on fait prendre par cuil-

lerées : il vaudrait mieux, attendu la grande volatilité de ce médicament, ne le mêler à la potion qu'au moment où le malade doit en prendre une cuillerée. On l'applique à l'*extérieur* dans des brûlures récentes, afin d'empêcher l'inflammation et les phlyctènes de se développer, dans plusieurs maladies lentes des muscles, des glandes lymphatiques, dans le rhumatisme chronique, dans les engorgements laiteux des mamelles qui ne sont pas anciens, dans la gale, les dartres, l'œdème. On l'injecte quelquefois dans le vagin pour exciter la membrane muqueuse, et rappeler une phlegmasie locale supprimée. Dans ces diverses circonstances, on emploie l'ammoniaque liquide étendue d'eau, ou bien un liniment préparé avec 1 partie d'ammoniaque et 10 d'huile, ou bien enfin on se sert de sachets remplis d'une poudre composée de 3 parties de chaux et 1 de sel ammoniac, mélange dont il se dégage de l'ammoniaque. On fait usage de ce médicament liquide concentré pour brûler les morsures des reptiles venimeux et les piqûres de certains insectes. A l'état de *gaz*, il a été employé dans l'amaurose imparfaite, sous forme de fumigations ; on le fait respirer dans la syncope, l'asphyxie, pour prévenir les attaques d'épilepsie, etc. En général, dans la plupart des cas, il suffit d'approcher du nez un flacon contenant de l'ammoniaque liquide, et il faut suspendre l'emploi de ce médicament aussitôt que le malade re- [illegible] à lui-même, crainte d'enflammer, par l'action trop prolongée du [illegible]que, la membrane muqueuse pulmonaire.

Composition. Lorsqu'on décompose 100 parties en volume de gaz ammoniac par l'étincelle électrique, on obtient 150 parties de gaz hydrogène et 50 de gaz azote en volume : le gaz ammoniac est donc formé d'un volume et demi d'hydrogène et d'un demi-volume d'azote, condensés de manière à ne former qu'un volume. En déterminant le poids de ces volumes d'après le poids spécifique des deux gaz, on trouve le gaz ammoniac formé de 100 parties d'azote et de 21,4 d'hydrogène en poids. Si on calcule sa composition en admettant qu'il est composé de trois équivalents d'hydrogène, qui pèsent 37,50, et d'un équivalent d'azote, dont le poids est 175, on le trouvera composé de 100 d'azote et de 21,54 d'hydrogène en poids. L'*équivalent* d'ammoniaque pèsera donc 212,50.

Ammonium. Si l'on considère attentivement les propriétés de l'ammoniaque, on est porté à l'assimiler aux oxydes métalliques, puisque, comme plusieurs d'entre eux, elle bleuit le tournesol rougi, qu'elle a la propriété de s'unir aux acides pour former des sels ; il était donc naturel de supposer, comme le fit Berzelius, que l'ammoniaque n'était que l'oxyde gazeux d'un métal tout particulier : de là l'idée de soumettre l'ammoniaque à l'influence de la pile, comme Davy venait de le faire

avec tant de succès pour les oxydes de potassium, de calcium, etc., qui jusqu'alors avaient été regardés comme indécomposables. Ce fut cependant en vain que l'on mit de l'ammoniaque seule en communication avec les deux pôles d'une pile : ses éléments furent seulement dissociés, et l'on obtint de l'hydrogène et de l'azote. Mais si, au lieu de la soumettre uniquement à cette influence, on y joint celle du mercure, les phénomènes changent aussitôt: ainsi, que l'on place un peu de mercure dans de l'ammoniaque liquide ou dans une petite capsule faite avec du sel ammoniac; si dans cette capsule, *préalablement humectée* (1), on met le pôle négatif de la pile en contact avec le mercure, et le pôle positif avec l'extérieur de la capsule, c'est-à-dire avec le sel ammoniacal lui-même, on ne tarde pas à voir le mercure augmenter considérablement de volume, prendre une consistance de beurre, tout en conservant un éclat métallique fort brillant, et offrir tous les caractères d'un véritable alliage.

On peut répéter cette expérience d'une manière plus simple sans avoir recours à la pile. Il suffit de mettre un alliage de potassium et de mercure en contact avec un sel ammoniacal *dissous :* aussitôt l'alliage prend un éclat plus vif, augmente considérablement de volume, et acquiert la même consistance butyreuse que dans l'expérience précédente; il s'est donc encore produit ici un alliage entre le mercure et un métal inconnu. L'analyse de ce composé peut seule rendre un compte exact de cette réaction curieuse; toujours est-il que la proportion de matière combinée au mercure est très-petite, puisqu'elle forme à peine $1/_{2000}$ de la masse totale.

On sait que l'ammoniaque est un composé d'un équivalent d'azote et de trois équivalents d'hydrogène, que dans cet état elle s'unit aux acides pour former des sels; mais ce qu'il faut surtout considérer, c'est que jamais un sel ammoniacal, composé d'un oxacide et d'ammoniaque, ne peut se former sans l'intervention d'un équivalent d'eau; le sulfate d'ammoniaque doit donc être représenté par H^3 Az (de l'ammoniaque), plus de l'acide sulfurique hydraté SO^3 HO, c'est-à-dire H^3 Az, SO^3 HO; dès lors l'ammoniaque rentre dans la loi commune, et l'on explique facilement ses caractères basiques; en effet, on peut obtenir de cette manière un corps faisant fonction de métal uni à un équivalent d'oxygène. SO^3 HO, H^3 Az ne peut-il pas, par exemple, être représenté par SO^3, H^4 Az O, en admettant que l'eau est décomposée, que son hydrogène

(1) Si la capsule n'était pas humectée, le phénomène ne se produirait pas.

s'unit avec H^3 Az pour constituer H^4 Az, c'est-à-dire un métal particulier qui s'empare de l'oxygène pour former un véritable oxyde. Cette manière de voir paraîtra encore plus plausible lorsqu'on saura qu'en chauffaut dans une cloche courbe et sur le mercure une petite partie de l'alliage de mercure, de potassium et du métal supposé, on voit aussitôt se dégager un gaz formé de H^3 Az, H, c'est-à-dire H^4 Az, ou le métal dont j'ai parlé tout à l'heure et que l'on a nommé *ammonium.* Il faut donc admettre qu'au moment de la formation de l'alliage de l'*ammonium* et du mercure, l'eau est décomposée soit par la pile, soit par le potassium; dans le premier cas, l'oxygène de l'eau se sera dégagé à l'état de liberté, et dans le second, il aura formé de l'oxyde de potassium, que l'on retrouve effectivement dans la liqueur. L'ammoniaque peut donc, comme on le voit, jouer tantôt le rôle de base et tantôt celui d'un métal.

On peut encore obtenir avec l'ammoniaque et le potassium un corps faisant fonction d'un corps simple non métallique, analogue au chlore, au soufre, etc. Pour cela, que l'on introduise un fragment de potassium pur dans une cloche courbe remplie elle-même de gaz ammoniac sec et pur; si l'on chauffe le potassium à l'aide d'une lampe à alcool, on le voit entrer en fusion et répandre une vapeur verte abondante, en même temps que l'ammoniaque disparaît; mais il reste du gaz hydrogène provenant de l'*ammoniaque,* et le potassium se trouve uni avec un corps qui ne contient plus que H^2 Az, et que l'on appelle *amidogène.*

Dès lors la série est bien complète : l'ammoniaque, moins un équivalent d'hydrogène, fait fonction de corps simple; avec un équivalent d'hydrogène, elle joue le rôle d'un métal, et enfin avec un équivalent d'eau, elle constitue un oxyde de ce même métal. Ainsi,

H^2 Az est le radical amidogène.
H^4 Az est l'ammonium.
H^3 Az HO est l'oxyde d'ammonium.
H^4 Az O est l'ammoniaque qui entre dans la composition des sels formés par un oxacide.

Des objections sérieuses ont été faites à la théorie de l'*ammonium,* aussi tous les chimistes ne l'adoptent-ils pas.

Préparation. On peut produire l'ammoniaque de toutes pièces, en faisant réagir deux volumes de gaz bioxyde d'azote et cinq d'hydrogène, sous l'influence soit de l'asbeste trempé dans une dissolution de platine et rouge de feu, soit de l'éponge de platine incandescent (Hare, *Journ. de pharm.,* mars 1838).

$$\underset{\text{Bioxyde d'azote.}}{\underline{Az\,O^2}} , \underset{\text{Hydrogène}}{\underline{5\,H}} = \underset{\text{Eau.}}{\underline{2\,HO}} , \underset{\text{Ammoniaque.}}{\underline{H^3\,Az}}$$

Pour préparer l'ammoniaque dans les laboratoires, on introduit dans une petite fiole munie d'un tube recourbé parties égales de chaux vive et de chlorhydrate d'ammoniaque, ou mieux encore de sulfate d'ammoniaque torréfié, réduits en poudre séparément et mêlés : le gaz se dégage de suite, et on le recueille sous des cloches remplies de mercure, après avoir laissé passer les premières portions, qui sont mêlées d'air; on doit, pour hâter le dégagement de l'ammoniaque, élever un peu la température du mélange. Il reste dans la fiole du chlorure de calcium ou du sulfate de chaux; d'où il suit que la chaux s'empare de l'acide sulfurique du sulfate, ou bien qu'elle décompose l'acide chlorhydrique en se décomposant et en donnant naissance à de l'eau et à du chlorure de calcium. Le gaz ammoniac obtenu n'est pur qu'autant qu'il est entièrement dissous par l'eau. On peut préparer l'ammoniaque *liquide* avec l'appareil décrit à l'article *Chlore* (voy. planche 3, fig. 1[re]), pourvu que l'on substitue au matras *A* une cornue de grès disposée sur la grille d'un fourneau à réverbère contenant le mélange de parties égales de sel ammoniacal et de chaux, et que de cette cornue parte un tube de sûreté large, qui plonge dans la petite quantité d'eau du flacon *B*. On chauffe graduellement la cornue jusqu'au rouge, le gaz se dégage et se dissout dans l'eau distillée et refroidie des flacons, *D, F,* etc.; ces flacons ne doivent tout au plus être remplis qu'à moitié, parce que l'eau saturée d'ammoniaque a un volume double de celui de l'eau. Il importe aussi que ces flacons soient entourés d'eau très-froide ou de glace, parce qu'il se produit beaucoup de chaleur pendant la dissolution du gaz; l'ammoniaque obtenue dans le premier flacon *B* est colorée par une matière huileuse qui se trouve dans le sel ammoniac employé, et ne doit pas être mêlée avec celle des autres flacons. La quantité d'eau dans laquelle on reçoit le gaz doit être égale à celle du sel ammoniacal employé.

Dans ces derniers temps, M. Wurtz a découvert une classe de corps qui présentent la plupart des caractères de l'ammoniaque, quoiqu'ils en diffèrent beaucoup par leur composition, et qui constituent de véritables alcalis organiques. Je parlerai dans le tome II de ces importantes recherches.

DES COMPOSÉS D'ARSENIC ET D'HYDROGÈNE.

L'hydrogène peut se combiner directement avec l'arsenic; il suffit pour cela de mettre ce dernier corps en contact avec le gaz qui se produit en décomposant l'eau par la pile électrique; il se forme dans ce cas un *arséniure d'hydrogène solide* (*hydrure d'arsenic*). Il existe encore un produit gazeux formé aussi de ces deux éléments, que l'on ne peut obtenir directement, et dont j'indiquerai bientôt le mode de préparation.

Arséniure d'hydrogène solide (*hydrure d'arsenic*). — Il est inodore, insipide, brun rougeâtre, terne, et indécomposable à une chaleur voisine du rouge-cerise. Chauffé avec le gaz oxygène ou avec l'air, il se décompose et se transforme en eau et en acide arsénieux; dans ce cas, l'absorption de l'oxygène a lieu avec dégagement de calorique et de lumière. On ne peut l'obtenir en proportions définies qu'en faisant agir sur l'eau un alliage de potassium et d'arsenic. Il est sans usages.

Arséniure trihydrique de Berzelius (*hydrogène arsénié*). H^3 As. — On ne trouve jamais ce gaz dans la nature. Il est incolore, d'une odeur fétide et nauséabonde; il ne rougit point la teinture de tournesol; sa densité est de 2,695. L'étincelle *électrique* et le *calorique* le décomposent en hydrogène et en arsenic.

Quand on le fait passer à travers un tube de verre contenant une certaine quantité d'amiante, il suffit de chauffer avec une lampe à espri de vin la partie du tube où se trouve ce corps, pour que l'arsenic se condense en un *anneau* métallique à peu de distance de l'amiante. Il peut être liquéfié, suivant Stromeyer, à un froid de —30°. Chauffé avec une *suffisante* quantité de gaz *oxygène*, il se transforme en eau et en acide arsénieux, et il y a dégagement de lumière.

Lorsqu'il est en contact avec l'*air*, il peut être enflammé au moyen d'un corps en ignition, et brûler avec une flamme d'un blanc bleuâtre; à mesure qu'il absorbe l'oxygène, les parois de la cloche qui le renferme se tapissent d'arsenic; évidemment ici la quantité d'oxygène absorbée pendant le temps qu'a duré l'expérience n'a pas été suffisante pour brûler tout l'arsenic; l'oxygène s'est combiné de préférence avec l'hydrogène pour former de l'eau, et il ne s'est produit qu'une petite quantité d'acide arsénieux.

C'est sur cette propriété de l'air qu'est fondée l'expérience que l'on fait avec l'appareil *dit* de Marsh (voy. pl. 7, fig. 3); en effet, que l'on dégage dans un flacon *A* de l'arséniure trihydrique (voy. plus bas *Extraction*); que ce gaz passe à travers un tube de verre *B* recourbé, dont la

branche horizontale se termine par une extrémité effilée et ouverte *x*; que l'on chauffe à l'aide d'une lampe à alcool la partie de ce tube où se trouve l'amiante *D*; que l'on approche un corps en ignition de l'ouverture par laquelle sort le gaz, et l'on verra bientôt un anneau d'arsenic métallique se former vers la partie *O*, alors que déjà, depuis quelque temps, il se condensait des *taches arsenicales* sur une assiette de porcelaine froide tenue près de l'ouverture *x*. Pour s'assurer que l'anneau et les taches ne sont que de l'arsenic, on constate d'abord que l'anneau est brillant et de couleur d'acier, et que les taches sont brunes ou d'un brun fauve et brillantes. Tous deux sont volatils; l'acide azotique les dissout, et si l'on chauffe le *solutum*, on obtient un résidu blanc ou d'un blanc jaunâtre, que l'on partage en deux parties; l'une d'elles, après qu'elle a été refroidie, donne une belle coloration rouge-brique par l'azotate d'argent en dissolution concentrée; l'autre, si elle est dissoute dans l'eau et traversée par un courant de gaz acide sulfhydrique, fournit un précipité jaune de sulfure d'arsenic, surtout si l'on ajoute une goutte d'acide sulfureux, qui ramène à l'état d'acide arsénieux l'acide arsénique qui s'était formé par l'action de l'acide azotique sur l'arsenic.

Le *soufre* décompose à chaud le gaz arséniure trihydrique, et l'on obtient de l'acide sulfhydrique et du sulfure d'arsenic. Le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, s'emparent de son hydrogène et mettent à nu l'arsenic. Plusieurs *métaux* le décomposent aussi à une température plus ou moins élevée, et en séparent l'hydrogène.

L'*eau* en dissout à peu près le cinquième de son volume; l'eau aérée le décompose; l'oxygène de l'air contenu dans ce liquide transforme l'hydrogène en eau, et l'arsenic se précipite.

Caractères distinctifs. 1° Gaz incolore, d'une odeur alliacée; 2° action sur l'air, à l'aide d'un corps en ignition.

Ce gaz est excessivement vénéneux.

Préparation. Il se produit toutes les fois qu'un composé arsenical oxygéné (acides arsénieux et arsénique, arsénites, arséniates, etc.) se trouve dans un flacon où il se dégage du gaz hydrogène; en effet, ce gaz décompose le composé arsenical, s'empare de son oxygène, tandis qu'une autre partie d'hydrogène se combine avec l'arsenic à l'état naissant. Dans les laboratoires, on le prépare en chauffant doucement, dans une fiole munie d'un tube recourbé, 1 partie d'alliage de zinc et d'arsenic réduit en poudre, et 4 ou 5 parties d'acide sulfurique faible. Le gaz se dégage, et il reste dans la fiole du sulfate de zinc. — *Théorie.* L'eau est décomposée; son oxygène oxyde le zinc, tandis que l'hydrogène s'unit à l'arsenic pour former l'arséniure trihydrique.

$$\frac{As\,Zn^3}{\text{Alliage de zinc.}},\ \frac{3\,SO^3\,HO}{\text{Acide sulfurique.}} = \frac{H^3\,As}{\text{Arséniure.}},\ \frac{3\,Zn\,O,\,SO^3}{\text{Sulfate de zinc.}}$$

ARTICLE II.

DES SUBSTANCES SIMPLES MÉTALLIQUES, OU DES MÉTAUX.

On donne le nom de *métal* à toute substance simple, solide ou liquide, presque complétement opaque, en général beaucoup plus pesante que l'eau (1), susceptible de recevoir un poli qui lui donne un brillant plus ou moins considérable, conductrice de la chaleur et du fluide électrique, pouvant se combiner, en une ou plusieurs proportions, avec l'oxygène, et donner naissance tantôt à des produits acides qui *rougissent l'infusum* de tournesol, mais le plus souvent à des oxydes susceptibles de former, à quelques exceptions près, des sels avec les acides.

Les métaux se trouvent dans la nature : 1° à l'état natif; 2° combinés avec l'oxygène ou à l'état d'oxyde; 3° unis au soufre, au chlore, à l'iode ou à d'autres métaux; 4° à l'état de sel, produits qui sont presque toujours formés d'un acide et d'un oxyde métallique.

Les métaux connus aujourd'hui sont au nombre de quarante-sept. Plusieurs classifications ont été proposées pour faciliter leur étude; aucune, à mon avis, n'a rempli ce but d'une manière aussi satisfaisante que celle de M. Thénard, qui les divise en six classes fondées sur le degré d'affinité des métaux pour l'oxygène. Les caractères de plusieurs de ces classes ont le grand avantage d'appartenir à tous les métaux qui les composent, et d'être choisis parmi ceux qu'il importe le plus de retenir; en sorte qu'en se les rappelant, les histoires particulières des substances métalliques sont beaucoup plus courtes et moins fastidieuses; c'est ce qui m'engage à adopter cette classification, en lui faisant subir toutefois les modifications qui sont le résultat du progrès de la science.

La 1re *classe* renferme les métaux qui absorbent l'oxygène directement et à la température *la plus élevée*, en produisant des oxydes *irréductibles* par la chaleur. Ces métaux décomposent l'eau à la *température ordi-*

---

(1) Je dis en général, car on n'en connaît que deux qui soient plus légères que ce liquide.

naire en se combinant avec l'oxygène, et dégagent l'hydrogène à l'état gazeux: ce sont le potassium, le sodium, le calcium, le baryum, le strontium et le lithium.

La 2e *classe* contient les métaux qui se comportent avec l'*oxygène* comme les précédents et qui donnent des oxydes *irréductibles* par la chaleur de nos fourneaux. Ils ne décomposent *plus l'eau* qu'entre 100 et 200°: ce sont le magnésium, l'aluminium, l'yttrium, le glucinium, le thorinium, le zirconium, le cérium, le lanthane, le didyme, le manganèse, le zinc, le titane, l'uranium, l'erbium et le terbium.

La 3e *classe* est formée des métaux qui agissent sur l'*oxygène* comme ceux des deux premières classes, qui donnent des oxydes *irréductibles* par la chaleur de nos fourneaux; cependant les peroxydes de plusieurs d'entre eux, tout en étant irréductibles par le feu, peuvent perdre une portion de leur oxygène à une température très-élevée. Ils ne décomposent plus l'eau qu'*à la température rouge,* à moins que l'eau ne soit en présence d'un acide un peu énergique, car dans ce cas ils la *décomposent à froid,* en dégageant de l'hydrogène. Ces métaux sont le fer, le cadmium, le cobalt, le nickel, le chrome et le vanadium.

La 4e *classe* renferme les métaux qui absorbent de l'oxygène à la température la plus élevée, qui donnent des oxydes se comportant au feu comme ceux de la classe précédente, qui ne décomposent pas l'eau à froid ni en présence des acides énergiques, mais qui la décomposent à la chaleur rouge; toutefois cette décomposition ne s'opère que lentement et difficilement par le bismuth, le plomb et le cuivre, alors même qu'ils ont été fortement chauffés. Ils ont une grande tendance à former avec l'oxygène des oxydes qui jouent le rôle d'acides. Les métaux de cette classe sont l'étain, le molybdène, le tungstène, l'antimoine, le tantale, le pélopium, le niobium, l'ilménium, le bismuth, le plomb et le cuivre.

La 5e *classe* est formée des métaux qui absorbent l'*oxygène* à une température élevée, et dont les oxydes sont *irréductibles* à la chaleur de nos fourneaux; ils ne décomposent l'eau ni à chaud ni à froid. Ces métaux sont l'osmium, le rhodium, l'iridium et le ruthénium.

La 6e *classe* est formée par des métaux qui peuvent absorber l'oxygène à une température *déterminée,* et dont les oxydes sont *réductibles* par une chaleur plus élevée; ils ne décomposent plus l'eau ni à froid ni à chaud : ce sont le mercure et l'argent.

La 7e *classe* contient les métaux *qui ne peuvent plus absorber* l'oxygène directement, ni à froid ni à chaud, dont les oxydes sont facilement

réductibles par le feu, et qui ne décomposent plus l'eau à aucune température: ce sont l'or, le platine et le palladium.

Si, au lieu d'examiner l'action de l'air et de l'eau sur les métaux, on avait mis ces corps en contact avec certains oxacides, on aurait vu que ceux des premières classes décomposent ces acides en leur enlevant de l'oxygène: tels sont le potassium, l'aluminium, le fer; tandis que ceux qui sont placés à la fin de l'échelle n'agissent pas de même: ainsi l'or et le platine ne décomposent pas les acides sulfurique et azotique. On peut encore ajouter, et toujours d'après le même principe, que les métaux des premières classes peuvent décomposer les oxydes des métaux rangés dans les classes inférieures: ainsi le potassium et le sodium, à des températures variables, enlèveront l'oxygène aux oxydes de zinc, de cuivre, etc.

Propriétés physiques des métaux. La *couleur* et l'*éclat* des métaux varient presque dans chacun d'eux. Ils ne sont pas parfaitement *opaques,* d'après les expériences de Newton, puisque la lumière passe à travers une feuille très-mince d'or, qui, après le platine, est le métal le plus pesant; cependant leur opacité est très-grande. Leur *densité* varie depuis 0,86507, la plus faible que l'on connaisse, celle du potassium, jusqu'à 21,53, la plus forte de toutes, celle du platine. Il en est de même de la *ductilité* et de la *malléabilité,* propriétés que certains métaux partagent à un très-haut degré, et dont plusieurs autres ne jouissent pas: on dit qu'ils sont *ductiles,* lorsqu'on peut en faire des fils plus ou moins minces en les passant à la filière; ils sont *malléables,* s'ils se laissent aplatir et donnent des lames par le choc du marteau ou par la pression du laminoir; ces propriétés augmentent si on chauffe les métaux. La *ténacité,* cette faculté qu'ont les fils métalliques de supporter un certain poids sans se rompre, varie aussi dans les différents métaux. Il en est de même de la *dureté.* L'*élasticité* et la *sonorité* des métaux sont en rapport avec leur dureté. Ils ont une *structure* lamelleuse ou granuleuse. Quelques-uns d'entre eux sont *odorants,* principalement lorsqu'on les frotte. Ils sont en général tous bons conducteurs du *calorique,* et susceptibles d'être plus dilatés par cet agent que les autres corps solides; les uns sont facilement fusibles, les autres le sont difficilement; ceux-là seulement cristallisent assez aisément. Il y en a qui sont volatils, d'autres qui sont fixes. On ne connaît point de meilleurs conducteurs du fluide *électrique* que les métaux. Soumis à l'action d'une forte batterie composée de piles ou de bouteilles de Leyde, ils entrent en fusion et brûlent avec plus ou moins de rapidité et d'éclat, s'ils ont le contact de

l'air. On peut consulter à cet égard les expériences curieuses de M. Children (voy. *Ann. de chim.*, t. XCXVI).

Propriétés chimiques. Le gaz *oxygène* peut se combiner directement avec tous les métaux, excepté avec ceux de la septième classe : cette combinaison a lieu tantôt à froid, tantôt à chaud; elle est souvent accompagnée d'un grand dégagement de calorique et de lumière. Lorsqu'elle a lieu à la température ordinaire, elle se fait avec beaucoup plus de facilité si le gaz est humide que s'il est sec. Les métaux peuvent s'unir à l'oxygène en une, en deux, ou en un plus grand nombre de proportions, et donner naissance à un *protoxyde,* à un *sesquioxyde,* à un *bioxyde,* à un *tritoxyde,* ou à un *acide;* il y en a qui ne forment qu'un seul oxyde, d'autres qui en donnent deux, d'autres enfin qui en forment davantage.

L'*hydrogène* et le *bore* ont fort peu d'affinité pour les métaux. Le *carbone* se combine avec presque tous, et constitue des carbures, dont quelques-uns sont employés dans l'industrie, tels que l'acier, la fonte, etc. Le *soufre* et le *phosphore* peuvent s'unir à tous les métaux, tantôt par des moyens directs, tantôt par des moyens indirects. L'*iode* se combine, à l'aide de la chaleur, avec presque tous les métaux, et forme des iodures. L'action du *brome* sur les métaux ressemble beaucoup à celle du chlore; il en résulte des bromures.

Le *chlore* gazeux s'unit presque à tous les métaux, même à la température ordinaire, et donne des chlorures; les phénomènes qui accompagnent la formation de ces composés diffèrent : tantôt elle a lieu avec dégagement de calorique et de lumière, tantôt elle n'est accompagnée d'aucune flamme.

Le gaz *azote* n'exerce aucune action sur les métaux; on peut cependant le combiner par des moyens indirects avec le potassium, le sodium et le cuivre, et peut-être avec l'or, le platine et l'argent.

L'*arsenic* contracte avec les métaux diverses combinaisons, qui sont assez abondantes et assez communes pour que les anciens chimistes aient donné à l'arsenic le nom de minéralisateur.

L'*air atmosphérique* agit sur eux comme le gaz oxygène, mais avec moins d'énergie; en outre, comme l'air contient un peu d'acide carbonique et de l'eau en vapeur, il se passe d'autres phénomènes : l'oxyde métallique formé absorbe l'acide carbonique dans certaines circonstances, et se transforme en carbonate; l'humidité atmosphérique se décompose dans quelques cas; son oxygène oxyde le métal, tandis que son hydrogène s'unit à l'azote de l'air, et produit de l'ammoniaque qui reste dans l'oxyde : ce fait, annoncé d'abord par Austin, a été l'objet des recherches de MM. Chevallier et Collard de Martigny, qui ont retiré de

l'ammoniaque des oxydes de fer et de zinc, obtenus dans les laboratoires en faisant agir l'air humide sur les métaux, et de plusieurs oxydes de fer naturels (*Journ. de chim. méd.*, t. III).

Les métaux sont insolubles dans l'*eau;* plusieurs la décomposent, comme je l'ai dit en exposant les caractères de chacune des sept classes.

Le *bioxyde d'hydrogène* n'agit point ou agit à peine sur le fer, l'étain, l'antimoine et le tellure. L'argent, le platine, l'or, l'osmium, le palladium, le rhodium, l'iridium, le plomb, le bismuth et le mercure, très-divisés, décomposent ce liquide sans éprouver d'altération, à la température ordinaire, et en dégagent tout l'oxygène, en sorte qu'il ne reste que de l'eau. Le cobalt, le nickel, le cadmium et le cuivre, ont une action très-faible. On ignore comment l'urane, le titane, le cérium, le baryum, le strontium, le calcium, le lithium et le magnésium, se comporteraient avec ce bioxyde. Le molybdène, le tungstène, le chrome, très-divisés, le potassium, le sodium et le manganèse, le décomposent, en s'emparant d'une partie ou de la totalité de son oxygène.

Les *acides formés par l'oxygène* et par un autre corps, par exemple les acides borique, carbonique, phosphorique, sulfurique, sulfureux, azotique, etc., ne peuvent se combiner avec les métaux qu'autant que ceux-ci sont oxydés à un degré déterminé. Il est des acides qui peuvent oxyder un certain nombre de métaux à toutes les températures, par exemple l'acide azotique; toutefois, si cet acide était très-concentré, il n'attaquerait pas quelques métaux, tels que l'étain, le fer, le plomb, l'argent, etc. (Braconnot); quelques-uns n'en déterminent l'oxydation qu'à un certain degré de chaleur, enfin il en est qui n'agissent point sur eux. Lorqu'un des acides, *privé d'eau,* cède de l'oxygène à un métal, cet oxygène provient nécessairement d'une portion d'acide qui a été décomposée; tandis que si l'acide contient de l'eau, l'oxygène qui se porte sur le métal peut appartenir à l'acide, à l'eau, ou à tous les deux à la fois. On reconnaît que c'est l'eau qui a été décomposée s'il se dégage du gaz *hydrogène;* si le métal a été oxydé aux dépens de l'acide, il se dégagera du gaz acide *sulfureux,* du gaz *bioxyde d'azote,* ou bien le corps simple qui entre dans la composition sera mis à nu; enfin, si l'acide et l'eau ont été décomposés, ce qui n'a lieu que pour les acides azotique et azoteux, il se produira de l'*azotate d'ammoniaque,* l'hydrogène de l'eau s'étant uni avec une portion d'azote des acides azotique ou azoteux. Pour ce dernier cas, MM. Kuhlmann d'abord, puis MM. Fordos et Gélis, ont reconnu : que tous les métaux qui peuvent décomposer l'eau sous l'influence d'un acide, tel que ceux des trois premières classes,

fournissent de l'ammoniaque; que c'est en opérant dans un mélange réfrigérant et en employant de l'acide *très-étendu*, qu'on obtient le maximum de production (*Annales de chimie*, juillet 1843).

Il est des acides liquides dans la composition desquels entre l'oxygène, par exemple certains acides végétaux qui dissolvent quelques métaux sans leur céder de l'oxygène; mais alors le métal s'oxyde aux dépens de l'air atmosphérique.

L'*oxyde* résultant de ces actions diverses peut être au premier, au second ou au troisième degré d'oxydation, et être susceptible ou non de se combiner avec la portion d'acide non décomposée.

Les *acides gazeux composés d'hydrogène* et d'un corps simple non métallique, par exemple les gaz acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sélenhydrique, sulfhydrique, etc., ne peuvent pas oxyder les métaux, puisqu'ils ne contiennent pas d'oxygène quand ils sont parfaitement secs; cependant ils peuvent être décomposés par certains métaux, l'hydrogène est mis à nu, et le chlore, le brome, l'iode, le sélénium ou le soufre, se combinent avec les métaux pour former des *chlorures*, des *bromures*, des *iodures*, des *séléniures* ou des *sulfures*. Il en est de même quand ces acides sont dissous dans l'eau; cependant on pourrait admettre, dans ce cas, que l'eau est décomposée par quelques métaux qui s'empareraient de son oxygène pour s'unir ensuite à l'acide et former un sel; mais il est plus simple d'adopter, comme je viens de le dire, que le métal s'unit au chlore, au brome, à l'iode, au sélénium et au soufre, et que c'est l'hydrogène de l'acide qui se dégage.

L'action de l'*eau régale* sur les métaux n'est pas toujours la même, d'après Gay-Lussac. L'or, le platine, l'iridium, l'osmium, et en général tous ceux qui ont peu d'affinité pour l'oxygène, ne sont dissous que par le *chlore* libre et non par l'acide chloroazotique (voy. *Eau régale*, p. 228). Si les métaux ont de l'affinité pour l'oxygène, ils se combinent avec le chlore, puis avec celui qui fait partie du gaz chloroazotique, qu'ils décomposent en chlore et en gaz bioxyde d'azote qui se dégage; il se forme donc des chlorures métalliques. On pourrait encore dire que, dans ces cas, trois équivalents d'oxygène de l'acide azotique se combinent avec trois équivalents d'hydrogène de l'acide chlorhydrique, qu'il se dégage du gaz bioxyde d'azote, et qu'il se forme trois équivalents de chlorure métallique.

Plusieurs métaux peuvent se combiner entre eux et former des *alliages*.

Les dissolutions *alcalines faibles* protégent certains métaux contre l'oxydation : ainsi le fer, l'acier, le nickel et l'antimoine, ne s'oxydent pas

quand ils sont recouverts par ces liqueurs; il n'en est pas de même du bismuth, du zinc, du cadmium, du plomb, de l'étain, et surtout du cuivre; ce dernier métal s'oxyde même beaucoup plus promptement dans des liqueurs alcalines privées d'air, que lorsqu'il a simplement le contact de l'atmosphère, ce qu'il faut attribuer, d'après Vogel, à l'influence catalytique (force de contact, voy. p. 9), produite par les dissolutions alcalines (*Journal de pharmacie*, septembre 1838).

DES OXYDES.

Les oxydes, appelés *chaux* par les anciens, sont des composés solides, d'une couleur variable, presque toujours différente de celle du métal qui entre dans leur composition; ils sont, en général, ternes et pulvérulents; cependant plusieurs d'entre eux peuvent être obtenus *cristallisés* soit en les faisant dissoudre dans du peroxyde de potassium chauffé jusqu'au rouge naissant, et en traitant le produit par l'eau, soit à l'aide des méthodes électro-chimiques proposées par M. Becquerel père; ils sont tous électro-positifs à l'égard des acides, qui au contraire deviennent électro-négatifs (voyez *Ann. de chim.*, septembre 1832).

Chauffés dans des vaisseaux fermés, quelques oxydes abandonnent tout leur oxygène; d'autres n'en perdent qu'une portion et passent à un degré d'oxydation inférieur, enfin il en est qui ne s'altèrent pas; ils sont presque tous fixes : la plupart ne fondent qu'à une température très-élevée. La *lumière* n'en décompose qu'un très-petit nombre. Soumis à l'action de la *pile* voltaïque, ils sont presque tous décomposés; l'oxygène se porte au pôle positif, et le métal est attiré par le pôle négatif. Ceux qui sont déjà saturés d'*oxygène* n'éprouvent aucune altération de la part de cet agent ni de celle de l'*air ;* un très-grand nombre de ceux qui sont peu oxydés absorbent l'oxygène à des températures variables.

Le gaz *hydrogène*, le *bore*, le *carbone*, le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, peuvent décomposer un grand nombre d'oxydes à une température élevée; les trois premiers s'emparent, en général, de l'oxygène, donnent naissance à de l'eau, à de l'acide borique, à du gaz acide carbonique, ou à du gaz oxyde de carbone, et le métal est mis à nu. Le gaz oxyde de carbone, se trouvant en contact avec l'oxyde métallique, continue à s'emparer de l'oxygène de l'oxyde pour former de l'acide carbonique; mais, à son tour, celui-ci est incessamment ramené à l'état de gaz oxyde de carbone : c'est ce qui permet d'expliquer, d'après M. Leplay, la possibilité d'opérer la réduction des oxydes par le charbon, alors même que l'oxyde et le charbon sont séparés l'un de l'autre, pourvu qu'ils soient

placés dans une enceinte fermée, et qu'il existe dans cette enceinte une seule molécule d'oxygène. Si l'oxyde est facile à réduire, on obtient de l'acide carbonique; si le charbon ne peut enlever l'oxygène à l'oxyde qu'à une température très-élevée, et s'il est en excès, il se produit du gaz oxyde de carbone.

Le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, décomposent la plupart des oxydes à des températures variables, en dégagent l'oxygène, et s'unissent au métal, qu'ils transforment en *chlorure*, en *bromure* ou en *iodure*. La potasse et la soude sont décomposées par le chlore à 100°, et transformées en chlorures de potassium et de sodium; il se dégage de l'oxygène et de l'eau. Le *chlore* et le *brome* dissous dans l'eau peuvent se combiner avec les oxydes de la plupart des métaux qui ne sont pas réductibles par la chaleur; il en est d'autres sur lesquels ils n'exercent aucune action; enfin le chlore, dans une dissolution concentrée d'oxydes solubles, peut séparer l'oxygène d'une portion de ces oxydes, l'absorber et passer à l'état d'acide plus ou moins énergique, selon la concentration de la dissolution; cet acide se combine ensuite avec la partie de l'oxyde non décomposée et constitue un chlorate ou un hypochlorite mêlé d'un chlorure. Quelques oxydes sont suroxydés par le chlore et le brome, et perdent par là leur tendance à se combiner avec les acides (voy. les oxydes en particulier).

Le *soufre*, à une température rouge, s'unit tantôt au métal pour former un sulfure, et à l'oxygène, avec lequel il produit du gaz acide sulfureux qui se dégage; tantôt il donne de l'acide sulfurique, qui forme alors un *sulfate* : c'est ce qui a lieu avec les oxydes de la première classe.

Il existe un certain nombre d'oxydes qui cèdent leur oxygène au *phosphore*, et il se forme des *phosphures métalliques* et des *phosphates d'oxyde*.

L'*eau* dissout les six oxydes alcalins de la première classe; le bioxyde de mercure et le protoxyde de plomb sont aussi très-légèrement solubles. Quelques protoxydes s'emparent de l'oxygène de l'eau; certains peroxydes abandonnent de l'oxygène, lorsqu'ils sont mis dans ce liquide, et passent à l'état de protoxyde. On désigne sous le nom d'*hydrate* tout composé d'un oxyde et d'eau; en effet, plusieurs oxydes peuvent absorber ce liquide, se combiner avec lui, et donner des composés secs et pulvérulents, dont la couleur diffère presque toujours de celle des oxydes: ainsi l'hydrate de protoxyde de cobalt est rose, et l'oxyde anhydre est bleu; celui de bioxyde de cuivre est bleu, tandis que le bioxyde sec est brun-noirâtre. La composition de certains de ces hydrates est telle, que la quantité d'oxygène de l'eau est égale à la quantité d'oxygène de l'oxyde avec lequel ce liquide est combiné: ainsi un protoxyde formé

d'un équivalent d'oxygène et de métal donnera un hydrate composé d'un équivalent de protoxyde et d'un équivalent d'eau; un hydrate de bioxyde contiendra deux équivalents d'eau, puisque le bioxyde renferme deux équivalents d'oxygène.

Les oxydes métalliques donnent avec le *cyanogène* divers produits, selon la classe à laquelle ils appartiennent et selon la température : ainsi, avec une dissolution concentrée de protoxyde de potassium ou de sodium, le cyanogène se transforme en ammoniaque et en acide carbonique par l'ébullition, tandis qu'il forme des cyanures avec la plupart des métaux des autres oxydes en déplaçant l'oxygène comme le fait le chlore.

Le bioxyde d'hydrogène n'agit pas sensiblement sur les oxydes d'aluminium, de chrome, sur le bioxyde d'étain, sur le protoxyde et le bioxyde d'antimoine. Le bioxyde de manganèse, le peroxyde de cobalt, le protoxyde de plomb, le sesquioxyde de fer hydraté, l'oxyde de nickel noir, le bioxyde de cuivre bleu, l'oxyde de bismuth jaune, et les protoxydes de potassium et de sodium, dégagent plus ou moins rapidement tout l'oxygène de ce bioxyde, sans éprouver d'altération, à la température ordinaire. Les peroxydes de strontium, de calcium et de baryum, les oxydes d'urane, de titane, de zinc, l'oxyde de cérium en poudre, désoxydent à peine ce corps. Les protoxydes de baryum, de strontium et de calcium, dissous dans l'eau, l'hydrate de bioxyde de cuivre gélatineux, les hydrates de zinc et de nickel, et les hydrates de protoxydes de manganèse, de cobalt, de fer et d'étain, lui enlèvent de l'oxygène et se suroxydent. L'oxyde d'argent, le bioxyde de plomb, l'hydrate de bioxyde de mercure, l'oxyde d'or en poudre brune, et l'oxyde de platine, en dégagent de l'oxygène en même temps qu'ils se désoxydent.

Il existe un très-grand nombre d'oxydes qui se combinent avec les *acides* sans éprouver ni leur faire éprouver la moindre décomposition; d'autres, trop oxydés, ne peuvent se combiner avec cette classe de corps sans perdre de l'oxygène; enfin il en est qui, étant peu oxydés, absorbent de l'oxygène à l'acide ou à l'eau qu'il renferme, et passent à l'état d'oxydation convenable pour entrer en combinaison. En général, la tendance des oxydes pour s'unir avec les acides est d'autant plus grande qu'ils sont moins oxydés; dans tous les cas, ces combinaisons portent, comme je l'ai déjà dit, le nom de *sels*.

Il existe un grand nombre d'acides qui peuvent être amenés à l'état *anhydre*, sans perdre leur propriété de se combiner aux bases (Frémy).

Parmi les acides précédemment étudiés, il en est quelques-uns dont l'action sur les oxydes est assez remarquable pour devoir être examinée

en particulier : tels sont les acides hypoazotique, hyposulfurique, hypophosphorique, etc. Ces acides, en se combinant avec les oxydes, sont décomposés et transformés en deux acides, de sorte que l'on obtient des mélanges d'azotate et d'azotite, de sulfate et de sulfite, de phosphate et de phosphite, etc.

Il est des *métaux* doués de la faculté de décomposer certains oxydes en s'emparant de leur oxygène (voy. *Alcalis*, pour l'action de certains métaux sur ces corps).

L'ammoniaque a la propriété de dissoudre quelques-uns des oxydes métalliques des six dernières classes. Le produit appelé *ammoniure* jouit quelquefois de la propriété de cristalliser.

Plusieurs *oxydes* se combinent entre eux, quelques-uns peuvent même être dissous par d'autres ; c'est ainsi que les protoxydes de potassium ou de sodium dissolvent à merveille les oxydes de plomb, de zinc, de titane, etc. C'est même en se fondant sur cette propriété, et sur l'ensemble de celles que j'ai décrites, que l'on a pu classer les oxydes en un certain nombre de catégories formées :

1° D'*oxydes basiques*, c'est-à-dire qui s'unissent bien avec les acides et constituent des sels ; tels sont par exemple ceux de la première classe.

2° D'*oxydes acides*, qui ne se combinent pas avec les acides, ou qui n'en altèrent pas les propriétés, et qui au contraire se combinent avec les bases ; ces oxydes portent aussi le nom d'*acides métalliques*.

3° D'*oxydes indifférents*, c'est-à-dire tous ceux qui ne se combinent ni avec les acides ni avec les bases ; tels sont les bioxydes de *baryum*, de *calcium*, de *strontium*, de *manganèse*, etc.

4° Enfin d'*oxydes salins*, qui comprennent tous ceux qui sont formés de deux oxydes d'un même métal, dont l'un fait fonction de base, et l'autre d'acide : ainsi le *minium* est un oxyde salin composé de bioxyde et de protoxyde de plomb $= PbO^2, PbO$ ou bien Pb^2O^3.

M. Fremy a démontré en 1847 que « plusieurs *hydrates d'oxydes* métalliques, qui doivent être considérés comme des acides faibles, ne doivent leur acidité qu'à l'*eau* qu'ils contiennent, et deviennent *insolubles* dans les alcalis en perdant leur eau de combinaison » (*Journ. de pharm.*, mars 1847).

Application électro-chimique des oxydes sur les métaux. On savait qu'en appliquant des métaux précieux, par voie électro-chimique, sur les métaux oxydables, on préservait ceux-ci de l'oxydation, ce qui constitue aujourd'hui un art nouveau, qui a rendu déjà d'éminents services à l'industrie. M. Becquerel père a imaginé d'appliquer sur les métaux altérables, non plus un métal précieux, mais bien une autre couche

d'*oxyde métallique* inaltérable, qui les préserve à la manière d'un vernis que les influences atmosphériques sont incapables de détruire. Le procédé général consiste à dissoudre l'oxyde dans un alcali, de manière qu'il remplisse dans la combinaison les fonctions électro-négatives, puis à détruire cette combinaison par un courant électrique faible, de telle sorte que l'oxyde conservateur soit porté au pôle positif et déposé sur la pièce de métal, qui y joue le rôle d'électrode. Les oxydes solubles dans la potasse, comme ceux de plomb, de zinc, d'étain, sont dissous dans cet alcali; on n'emploie l'ammoniaque que pour les oxydes de fer, de zinc, de cadmium et de nickel. Le travail de M. Becquerel n'a porté encore que sur le dépôt d'oxyde de fer et d'oxyde de plomb. Supposons, pour mieux faire comprendre ce qui vient d'être dit, qu'il s'agisse de recouvrir le fer d'une couche d'oxyde de plomb: après avoir dissous de la litharge (protoxyde de plomb) dans la potasse, on soumet cette dissolution, étendue d'eau, à l'action d'un couple voltaïque ordinaire à courant constant; l'eau s'y décompose, et tandis que son hydrogène se dégage au pôle négatif, son oxygène se porte sur le protoxyde de plomb, qu'il transforme en bioxyde *inaltérable* qui se dépose à la surface du fer et y adhère fortement. On obtient par ce moyen des *colorations irisées de nuances magnifiques, aussi éclatantes que celles que nous présentent les ailes des coléoptères des régions tropicales,* et que l'on a désignées sous les noms d'*anneaux colorés*. Ces colorations varient beaucoup suivant que le métal employé offre telle ou telle autre couleur, suivant l'épaisseur des lames d'oxyde appliqué, etc.; elles sont dues au phénomène des lames minces d'oxyde, qui laissent voir par transparence, quand il n'y a pas oxydation, la surface métallique sur laquelle elles sont déposées. (*Journ. de pharm.*, mai 1844.)

Composition des oxydes. Elle est très-variable; cependant les divers oxydes d'un métal sont composés de telle manière que les quantités d'oxygène et de métal sont, en général, dans un rapport fort simple: le protoxyde renferme le plus souvent un équivalent de métal et un d'oxygène, c'est-à-dire 100 parties de ce dernier; le sesquioxyde contient une fois et demie, et le bioxyde deux fois autant d'oxygène que le protoxyde.

Préparation des oxydes. 1° Quelquefois on calcine le métal avec l'air ou avec l'oxygène; 2° dans beaucoup de cas, on précipite l'oxyde d'un sel soluble par un alcali; 3° on peut obtenir des oxydes en calcinant certains carbonates ou certains azotates; 4° on en prépare quelques-uns avec le métal et l'acide azotique; 5° enfin le bioxyde d'hydrogène sert à en former d'autres.

DES ACIDES.

Il existe deux sortes d'acides métalliques: ceux qui résultent de la combinaison immédiate des métaux avec l'oxygène, et qui se dissolvent à froid dans les alcalis, et ceux qui se forment lorsqu'un oxyde métallique est traité par le nitre ou par la potasse chlorée, et qu'il est ainsi soumis à l'influence simultanée d'un alcali et d'un corps oxygénant. Les premiers sont plus stables que les autres, et peuvent former, avec les bases, des sels bien définis et cristallisables; les seconds sont faciles à décomposer, et perdent une partie de leur oxygène sous de faibles influences. Je citerai parmi les acides de la première série les acides stannique, chromique, molybdique, vanadique, tungstique, columbique, titanique, antimonieux et antimonique. On compte parmi ceux de la seconde série les acides manganique, hypermanganique, ferrique, cuprique, etc. L'histoire générale de ces divers acides a le plus grand rapport avec celle des oxydes; aussi me dispenserai-je de la faire ici (voy., pour les détails, chaque métal en particulier).

DES PHOSPHURES.

Tous les phosphures sont solides, inodores, cassants, et plus ou moins fusibles; aucun ne se trouve dans la nature.

Ceux qui sont solubles décomposent l'eau, et dégagent du gaz hydrogène phosphoré, d'une odeur alliacée et spontanément inflammable s'il est assez abondant.

Ceux qui sont insolubles, chauffés avec du potassium, donnent du phosphure de potassium soluble, qui se comporte avec l'eau comme je viens de le dire.

Composition. Ils sont soumis, comme les autres corps, aux lois des proportions multiples; ainsi, le protophosphure contenant un équivalent de phosphore et un de métal, le sesqui et le biphosphure devront renfermer une fois et demie ou deux fois autant de phosphore; et comme l'équivalent de phosphore pèse 400, et que celui d'oxygène ne pèse que 100, il est évident que dans un protophosphure il y a quatre fois autant de phosphore qu'il y a d'oxygène dans le protoxyde du même métal.

Préparation. On ne peut pas employer le même procédé pour combiner le phosphore avec tous les métaux susceptibles de former des phosphures; il est cependant permis d'établir que presque tous les phos-

phures peuvent être obtenus en faisant fondre le métal s'il est facilement fusible, ou en le faisant rougir s'il fond difficilement, et en le mettant en contact avec de petits fragments de phosphore. En parlant de l'action de ce corps sur chaque métal en particulier, j'aurai soin d'indiquer les précautions qu'il faut prendre pour parvenir à le combiner avec quelques-uns d'entre eux, tels que le zinc, le potassium, le sodium, le mercure et l'arsenic (voy. *Action du phosphore* sur ces métaux).

Les métaux très-oxydables qui peuvent décomposer l'acide phosphorique vitreux, comme le fer, l'étain, le manganèse, etc., se transforment en phosphures et en phosphates lorsqu'on les fait rougir avec cet acide dans un creuset de Hesse; le phosphure fond et forme un culot métallique, tandis que le phosphate reste à la surface.

Presque tous les métaux peuvent passer à l'état de phosphure lorsqu'on les chauffe fortement avec de l'acide phosphorique vitrifié et du charbon, car celui-ci s'empare de l'oxygène de l'acide et met le phosphore à nu.

DES SULFURES. — DES MONOSULFURES.

Tous les monosulfures sont solides, cassants, inodores, et plus ou moins fusibles. 1° Chauffés avec le contact de l'*air* ou du gaz *oxygène,* lorsqu'ils sont secs, ils s'oxydent et donnent des produits qui diffèrent suivant la nature des sulfures: ainsi les uns se changent en sulfates, d'autres en oxysulfures, d'autres en oxydes, d'autres enfin en acide sulfureux et en métal. Les monosulfures *alcalins,* dissous dans l'eau, mis en contact avec le gaz *oxygène* à froid, absorbent celui-ci, se transforment en hyposulfites et en alcali, *sans se colorer* et sans passer à l'état de sulfite ni de sulfate. Exposés à l'*air,* lorsqu'ils ont été dissous, ils en absorbent l'acide carbonique, passent à l'état de *carbonate* alcalin, et laissent dégager du gaz acide sulfhydrique; évidemment l'eau a été décomposée, son oxygène s'est porté sur le métal, et son hydrogène sur le soufre:

$$\frac{MS}{\text{Monosulfure.}},\ \frac{CO^2}{\text{A. carbonique.}},\ \frac{HO}{\text{Eau.}} = \frac{MO}{\text{Oxyde.}},\ \frac{CO^2}{\text{A. carbonique.}},\ \frac{HS}{\text{A. sulfhydrique.}}$$

En même temps, une portion d'oxygène de l'air a transformé une partie du monosulfure en hyposulfite alcalin soluble. Jusqu'alors *la liqueur est restée incolore;* plus tard elle *se colore en jaune,* parce qu'une partie de l'acide sulfhydrique qui s'est produit absorbe l'oxygène de l'air en donnant naissance à de l'eau et à du soufre: celui-ci, en se dissolvant dans

le monosulfure non encore attaqué, le fait passer à l'état de *polysulfure jaune ;* mais, à son tour, ce *polysulfure* absorbe l'oxygène de l'air, en sorte qu'en définitive, les monosulfures finissent par être changés en *carbonates* et en *hyposulfites incolores.* 2° La plupart des monosulfures sont insolubles dans l'eau et insipides : ceux de potassium, de sodium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, de glucynium et d'yttrium, sont solubles ; parmi ceux qui sont insolubles, il en est trois, ceux de zinc, de fer et de manganèse, qui sont hydratés. D'après Rose, les monosulfures alcalins préparés, en décomposant les sulfates correspondants par le charbon à une chaleur blanche, lorsqu'ils se dissolvent, décomposent l'eau et donnent naissance, savoir : le sulfure de baryum, à du sulfhydrate de sulfure de baryum, à du sulfure de baryum uni avec de la baryte, et à de l'hydrate de baryte ; les sulfures de strontium et de calcium, et probablement ceux de potassium et de sodium, à des sulfhydrates de sulfures et à des hydrates de strontiane et de chaux (*Journ. de pharm.*, année 1842). 3° Les monosulfures alcalins sont *incolores.* 4° Le *chlore transforme tous les sulfures solubles* en chlorures, et il se *précipite du soufre.* Quant aux sulfures *insolubles,* il en est, comme ceux de titane, d'étain et d'antimoine, qui sont décomposés à froid, ou à une chaleur très-faible, par le chlore, et il se produit un chlorure métallique et de l'acide sulfochlorique qui se combine avec chacun de ces chlorures. D'autres sulfures *insolubles,* tels que ceux de plomb, de cuivre, etc., ne sont pas altérés par cet agent à la température ordinaire, et ne le sont, par une chaleur soutenue, qu'avec une extrême lenteur et d'une manière incomplète ; alors il y a production de chlorures de plomb et de cuivre, et d'acide sulfochlorique qui ne se combine pas avec ces chlorures (Rose, *Journ. de pharm.*, juillet 1838). 5° Tous les *monosulfures* solubles sont décomposés par les *acides,* sans en excepter l'acide carbonique, s'il est employé en assez grande quantité ; l'eau de ces acides se décompose, son oxygène oxyde le métal, son hydrogène s'unit au soufre et forme de l'acide sulfhydrique qui se dégage ; *il ne se précipite point de soufre si l'acide est très-affaibli :* on conçoit que le monosulfure ne renfermant qu'un équivalent de soufre, et l'acide sulfhydrique qui se dégage exigeant, pour être formé, un équivalent de ce corps, il ne puisse pas se précipiter du soufre ; cependant les acides azotique et azoteux cèdent presque toujours une portion de leur oxygène à l'hydrogène de l'acide sulfhydrique, et il se dépose du soufre. 6° Les *sels* de la première classe n'exercent aucune action sur les sulfures, la plupart des autres les dé-

composent en donnant des produits divers ; mais il se forme constamment un précipité blanc ou coloré, qui est un *monosulfure*.

Théorie. On peut représenter les deux sels par

Soufre	+	Potassium.		
Zinc	+	Oxygène	+	Acide sulfurique,
Monosulfure de zinc.		Oxyde de potassium combiné à l'acide sulfurique.		

Il est évident que l'oxyde de zinc du sulfate est décomposé, que son oxygène se porte sur le potassium du sulfure, et que le soufre de celui-ci s'unit au zinc.

Pour reconnaître un monosulfure *insoluble* des cinq dernières classes, et ceux de zinc, de manganèse, de titane et d'urane, on chauffera ces sulfures au rouge dans un creuset avec de la potasse caustique et du charbon, et l'on obtiendra du sulfure de potassium qui partagera les caractères des *sulfures solubles ;* le *métal* du sulfure sera mis à nu, mêlé quelquefois d'un peu d'oxyde.

Composition. L'expérience prouve que presque tous les protoxydes métalliques donnent, lorsqu'on les traite par l'acide sulfhydrique, un monosulfure et de l'eau, c'est-à dire qu'un équivalent d'oxygène se combine avec un équivalent d'hydrogène de l'acide pour former de l'eau; il résulte de ce fait que la quantité de soufre des sulfures métalliques dont je parle est proportionnelle à la quantité d'oxygène que contiennent les oxydes, puisque l'acide sulfhydrique contient un équivalent de soufre, comme l'eau renferme un équivalent d'oxygène. Suivant Berzelius, on ne peut former avec les métaux tout au plus qu'autant de sulfures qu'ils peuvent donner d'oxydes; en outre, le monosulfure d'un métal quelconque renferme deux fois autant de soufre en poids qu'il y a d'oxygène dans le protoxyde du même métal; le bisulfure en contient deux fois autant qu'il y a d'oxygène dans le bioxyde. On sait que, le poids de l'équivalent d'oxygène étant 100, celui du soufre est de 200 : or j'ai dit, en parlant de la composition des oxydes d'un même métal, que la quantité d'oxygène contenue dans ceux qui sont très-oxydés était 1, 1 ½, 2, 3 ou 4 fois aussi considérable que celle du protoxyde ; donc on doit admettre la même loi de composition pour les sulfures. Éclaircissons ces données par un exemple : supposons que, des trois oxydes d'un métal, le protoxyde contienne, sur 100 parties de métal, 6 d'oxygène, le bioxyde 12, et le tritoxyde 18; supposons de plus que l'on puisse former trois sulfures avec le même métal, le protosulfure sera composé de 100 de métal et de 12 de soufre; le bisulfure contiendra 24 de soufre,

et le trisulfure 36. Quelques métaux semblent, au premier abord, pouvoir fournir un plus grand nombre de sulfures que d'oxydes; mais ces diverses combinaisons doivent être considérées, d'après Berzelius, comme de véritables sulfures avec un excès de soufre ou de métal, ou comme des mélanges de divers sulfures du même métal.

Il suit de là qu'un monosulfure étant formé d'un équivalent de métal et d'un équivalent de soufre, si l'on donne au soufre la quantité d'oxygène nécessaire pour passer à l'état d'acide sulfurique, et au métal celle qui lui est nécessaire pour passer à l'état de protoxyde, on constituera ainsi un sulfate neutre. Il en serait de même pour un bisulfure, et *vice versa :* en enlevant à un sulfate neutre l'oxygène de l'acide et celui du métal, on formera un monosulfure (1).

Préparation. 1° On prépare un assez grand nombre de sulfures métalliques, en décomposant leurs dissolutions par les sulfures solubles de potassium et de sodium, et quelquefois même par l'acide sulfhydrique. M. Becquerel père a obtenu cristallisés plusieurs sulfures métalliques en faisant usage d'un appareil électro-chimique (voy. *Ann. de chim.*, novembre 1829). 2° Quelques autres sulfures peuvent être obtenus en traitant à une température élevée les sulfates de protoxyde par le charbon. On connaît encore d'autres procédés (voy. les *métaux* en particulier).

DES POLYSULFURES.

Les polysulfures auxquels le soufre et les métaux donnent naissance sont en général solides, d'une couleur jaune, rouge, etc.; les polysulfures alcalins sont jaunes. Les polysulfures sont solubles ou insolubles dans l'eau, sapides quand ils peuvent être dissous, décomposables par les acides avec effervescence, avec dégagement de gaz acide *sulfhydrique* et *précipitation* du *soufre*, ce qui les distingue des monosulfures; ils laissent précipiter autant d'équivalents de soufre qu'ils en contenaient, *moins un* qui a servi à former l'acide sulfhydrique. Les polysulfures versés dans un acide donnent du polysulfure d'hydrogène (voy. p. 215). Ils sont décomposables par l'acide *sulfhydrique*, qui en précipite l'excès

(1) D'après M. Rousseau, il suffit de faire passer sur les sulfures de fer, de plomb, de cuivre et d'antimoine, un double courant d'air et de vapeur d'eau, pour que les sulfures soient fouillés moléculairement dans toute leur profondeur, et se réduisent entièrement en acide sulfureux et en oxyde métallique, sous forme d'une poussière impalpable.

de soufre, et il reste dans la liqueur un sulfhydrate de sulfure. Le chlore agit sur les polysulfures, comme sur les monosulfures. Comme les monosulfures, ils précipitent la plupart des dissolutions métalliques (voy. p. 284). A l'air, ils se décolorent peu à peu et se changent en hyposulfites. Si le polysulfure contient plus de deux équivalents de soufre pour un de métal, il se précipite du soufre.

On reconnaîtra les polysulfures *insolubles* à l'aide de la potasse et du charbon (voy. p. 284).

Préparation. On obtient les polysulfures insolubles en versant un polysulfure soluble dans une dissolution d'un sel métallique. On peut préparer un assez grand nombre de polysulfures en fondant un excès de soufre avec un oxyde ou un carbonate métallique; l'oxygène de l'oxyde se porte sur une partie du soufre, pour former de l'acide sulfureux qui se dégage, et le métal se combine avec l'autre portion de soufre.

DES SULFHYDRATES DE MONOSULFURES, OU DES BISULFHYDRATES.

On désigne ainsi certains composés *salins*, formés d'acide sulfhydrique et d'un monosulfure métallique. Ils ont l'odeur, la saveur hépatique et la réaction alcaline des monosulfures. Si leurs dissolutions aqueuses sont traitées par un acide, celui-ci agit sur le sulfure, comme je l'ai dit à la page 283 en parlant des monosulfures : il se dégage de l'acide sulfhydrique, et il ne se précipite point de soufre; elles se comportent avec les sels métalliques comme les monosulfures, si ce n'est qu'il y a de l'acide sulfhydrique mis à nu; l'air ou l'oxygène les transforme d'abord en polysulfures, puis en hyposulfites; il est évident que l'oxygène commence par s'emparer de l'hydrogène de l'acide sulfhydrique.

Ces sels doivent être considérés comme des monosulfures auxquels s'unit un équivalent de gaz sulfhydrique.

Préparation. On fait passer du gaz sulfhydrique sur les oxydes métalliques, ou sur leurs carbonates en dissolution dans l'eau ou suspendus dans ce liquide jusqu'à complète saturation. Il se précipite, surtout lorsqu'on agit avec de la potasse ou de la soude, une matière gélatineuse, mêlée d'une poudre noire, qui donne à la liqueur un aspect brunâtre trouble, et qui, à la fin de l'opération, se rassemble au fond du vase et peut être séparée par le filtre : cette matière est composée d'acide silicique, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse, substances qui se trouvent ordinairement dans les alcalis employés, et qui se déposent à mesure que l'acide sulfhydrique sature ces alcalis. Quelquefois aussi ce préci-

pité contient de l'oxyde d'argent, qui provient de la potasse et de la soude que l'on a fait fondre dans des chaudières de ce métal. Lorsque l'opération est terminée, ce qui n'a lieu qu'au bout de plusieurs jours, on filtre les sulfhydrates et on les agite avec du mercure : ce métal s'empare de leur excès de soufre, et leur fait perdre la couleur jaune qu'ils avaient. Le mercure, dans cette expérience, noircit d'abord, puis se transforme en sulfure rouge (cinabre).

DES SULFOSELS.

Berzelius a désigné ainsi tantôt les sulfhydrates de sulfures, tantôt des sels composés de deux sulfures métalliques; ces doubles sulfures sont en général solubles dans l'eau, qui en décompose même quelques-uns. Les acides les décomposent avec ou sans dégagement d'acide sulfhydrique, et précipitent un des sulfures métalliques, s'il est insoluble, ce qui arrive le plus souvent.

Préparation. Elle est très-variée, suivant les cas (voy. Berzelius, t. III, p. 334).

DES SÉLÉNIURES.

Les séléniures ressemblent beaucoup aux sulfures pour leurs propriétés physiques et chimiques. Les séléniures alcalins seuls sont solubles dans l'eau. Le *chlore* sépare le sélénium de ceux qui sont solubles. L'acide chlorhydrique en dégage du gaz acide sélenhydrique. L'acide azotique et l'eau régale à chaud font passer le sélénium à l'état d'acide sélénieux, facile à reconnaître par l'acide sulfureux qui précipite le sélénium sous forme d'une poudre rouge. Les séléniures, chauffés dans un creuset avec de l'azotate de potasse mélangé de carbonate de la même base, donnent du *séléniate* de potasse, lequel, à la température de l'ébullition, est transformé par un excès d'acide chlorhydrique en acide *sélénieux,* dont on peut précipiter le sélénium *rouge,* à l'aide de l'acide sulfureux.

La *composition* des séléniures est soumise aux lois des proportions multiples dont j'ai déjà parlé: ainsi le séléniure correspondant à un protoxyde, formé d'un équivalent d'oxygène et de métal, est lui-même composé d'un équivalent de sélénium et de métal.

Préparation. On obtient la plupart des séléniures en versant dans une dissolution saline de l'acide sélenhydrique.

DES IODURES.

Ils sont tous solides, inodores, fragiles; plusieurs sont colorés, mais cependant la plupart sont incolores, sapides et cristallisables. Il en est qui sont solubles dans l'eau. Plusieurs de ceux qui sont insolubles peuvent être obtenus cristallisés par l'électricité (Becquerel).

Le *chlore* les décompose tous, s'empare du métal, et met l'iode à nu; si l'on a préalablement ajouté de l'amidon dissous, celui-ci est coloré en bleu; toutefois, si le chlore était employé en excès, il se produirait du chlorure d'iode, lequel se décomposerait par l'eau en acides chlorhydrique et iodique, sans action sur l'amidon. C'est pour éviter cet inconvénient que M. Reynoso a proposé de substituer l'*eau oxygénée* au chlore: on met dans un petit tube fermé par un bout un morceau de bioxyde de baryum, on y ajoute de l'eau distillée, de l'acide chlorhydrique pur, et de l'empois d'amidon (voy. *Bioxyde d'hydrogène,* p. 129); on attend que l'on voie venir des bulles à la surface pour y ajouter l'iodure : on aperçoit à l'instant une coloration d'un *rose bleu,* si la quantité d'iode est peu considérable, et d'un *bleu* bien foncé, si elle est assez notable. L'eau oxygénée décompose les iodures, ainsi que l'acide iodhydrique, sans exercer la moindre action sur l'iode (*Journal de pharm.,* p. 406, année 1849).

L'acide *sulfurique* concentré décompose les iodures solubles et met l'iode à nu. Si l'on chauffe le mélange, il se dégage des vapeurs violettes, et il se forme de l'acide sulfureux et un sulfure. Voici ce qui se passe: l'acide sulfurique cède un équivalent d'oxygène au métal qu'il oxyde et avec lequel il produit un sulfate; l'acide sulfurique se trouve réduit à de l'acide sulfureux, et l'iode libre se dépose.

L'*azotate d'argent* précipite ceux qui sont solubles en blanc, et l'iodure d'argent précipité est *insoluble dans l'ammoniaque. L'azotate de protoxyde de mercure,* les sels de *bioxyde de mercure,* et les sels de *plomb,* précipitent les iodures solubles, savoir : le premier en jaune verdâtre, les seconds en rouge, et les autres en jaune. Ces décompositions, aussi bien que celle que détermine l'azotate d'argent, s'expliquent en admettant que l'oxygène des oxydes d'argent, de mercure ou de plomb, se porte sur le métal qui fait partie de l'iodure dissous, tandis que ces trois métaux mis à nu s'unissent à l'iode. Le *chlorure de platine* produit un iodure soluble, d'un rouge garance très-foncé. Les iodures solubles dissolvent de l'iode, se colorent en rouge brun, et deviennent des *iodures iodurés.*

On reconnait les iodures *insolubles*, en les traitant dans un creuset par de la potasse et du charbon : on obtient de l'iodure de potassium *soluble*, et le métal plus ou moins mélangé d'oxyde et de charbon.

Préparation. 1° On peut combiner directement l'iode, à l'aide de la chaleur, avec un certain nombre de métaux, tels que le potassium, le sodium, le mercure, le fer, le zinc, l'étain, etc. 2° Les dissolutions métalliques dont les métaux ne décomposent pas l'eau à froid, comme sont celles de cuivre, de plomb, d'argent, de bismuth, etc., donnent par les iodures solubles un précipité d'*iodure :* en effet, l'oxygène des oxydes de plomb, d'argent, de bismuth, etc., se combine avec le métal de l'iodure soluble, et l'iode se précipite, uni au plomb, à l'argent, etc.; 3° On prépare plusieurs iodures par des procédés particuliers.

Composition. L'acide iodhydrique donne, avec la plupart des oxydes métalliques, de l'eau et un iodure : or cet acide est formé d'équivalents égaux d'hydrogène et d'iode; donc un iodure correspondant à un protoxyde qui renfermait un équivalent d'oxygène doit contenir un équivalent d'iode, puisqu'il aura fallu un équivalent d'hydrogène pour former de l'eau avec l'équivalent d'oxygène du protoxyde. La quantité d'iode dans les biodures, etc., sera proportionnelle à la quantité d'oxygène des oxydes.

DES IODURES IODURÉS.

Ces corps, d'un rouge brun, ne retiennent l'iode qu'avec peu de force; ils l'abandonnent par leur ébullition et par leur exposition à l'air quand ils sont desséchés; l'iode n'altère point leur neutralité. Le chlore, l'azotate d'argent, les sels de mercure et de plomb, agissent sur eux comme sur les iodures.

Préparation. Il suffit de mettre l'iode en contact avec un iodure dissous pour le transformer en iodure ioduré.

DES BROMURES.

Ils sont tous solides, colorés ou incolores, sapides ou insipides; la plupart de ceux qui ont été étudiés se dissolvent dans l'eau. Le *chlore* les décompose et en dégage le brome; mais il est préférable de lui substituer le bioxyde d'hydrogène, d'après M. Reynoso (voy. *Iodures*, p. 288). L'acide sulfurique concentré en dégage du gaz acide bromhydrique mêlé de vapeurs de brome, tandis qu'il ne se produit que du *brome*, si l'on a ajouté à l'acide sulfurique du bioxyde de manganèse.

Il en est de même des acides *chlorique* et *azotique*. Ils précipitent

les sels de *plomb* en blanc, et l'azotate d'*argent* en jaune-serin : ce dernier précipité noircit à la lumière, sans devenir d'abord violet, comme le fait le chlorure d'argent ; il se dissout dans un *excès* d'ammoniaque.

On reconnaît les bromures *insolubles* comme les iodures insolubles (voy. p. 283).

Préparation. Les bromures de cuivre, de chrome, d'urane, de cadmium, de zinc, de nickel, de cobalt, de fer et de manganèse, proviennent de l'action directe du brome sur les métaux, par la voie sèche ou par l'intermède de l'eau, ou bien de l'action de l'acide bromhydrique sur les carbonates ou sur les oxydes métalliques ; ils sont tous solubles dans l'eau, excepté le protobromure de cuivre. On prépare les bromures de cérium, de zirconium, de glucynium, d'aluminium et de strontium, avec l'acide bromhydrique et les oxydes de ces métaux ; ils sont tous solubles dans l'eau, excepté celui de cérium. (Berthemot, *Journ. de pharm.*, novembre 1830, et Henry fils, *ibid.*, février 1829.)

Composition. L'acide bromhydrique étant composé d'équivalents égaux d'hydrogène et de brome, et formant avec les oxydes métalliques de l'eau et un bromure, la composition des bromures ne diffère pas de celle des iodures (voy. p. 283).

DES CHLORURES.

Ces chlorures sont solides, blancs ou colorés, pour la plupart sapides ; plusieurs sont volatils.

L'action des corps *simples* sur les chlorures est trop variée pour pouvoir être exposée d'une manière générale. Excepté les protochlorures de *cuivre*, de *mercure*, d'*or*, de *platine*, et le chlorure d'argent, ils sont tous solubles dans l'eau. Les chlorures de bismuth et d'antimoine sont décomposés par l'eau distillée.

Les *acides* privés d'eau n'agissent sur aucun chlorure. Plusieurs acides hydratés les altèrent ; l'eau de l'acide *sulfurique* est décomposée ; son oxygène forme avec le métal du chlorure un oxyde, tandis que le chlore s'unit à l'hydrogène de l'eau et donne naissance à du gaz acide chlorhydrique, qui se dégage sous forme de vapeurs blanches assez épaisses, d'une odeur piquante. L'acide *azotique* à chaud fournit de l'eau régale avec tous les chlorures, si l'on en excepte le chlorure d'argent. Tous les chlorures liquides sont décomposés à froid par la dissolution d'azotate d'argent, sel formé, comme son nom l'indique, d'oxyde d'argent et d'acide azotique ; il en résulte un azotate soluble, et du chlorure d'argent *blanc, caillebotté, lourd, brunissant à*

la lumière, après être devenu violet, insoluble dans l'eau, dans l'acide azotique froid ou *bouillant, et soluble dans l'ammoniaque*. On peut représenter le chlorure par

	Chlore +	Métal.
Et l'azotate d'argent par	Argent +	Oxygène + Acide azotique.
	Chlorure d'argent.	Azotate de l'oxyde métallique.

Les deux sels mêlés peuvent donner naissance à un sel soluble et à un sel insoluble; la décomposition est donc forcée (voy. p. 311) : l'argent s'unit avec le chlore, et forme un chlorure insoluble, tandis que l'oxygène de l'oxyde d'argent transforme le métal en oxyde qui se combine avec l'acide azotique pour donner naissance à de l'azotate d'argent; c'est en vertu de ces affinités et de la cohésion du chlorure d'argent que la décomposition a lieu.

On reconnaît les chlorures *insolubles* avec la potasse et le charbon (voy. *Sulfures insolubles*, p. 284).

Composition. Lorsqu'on fait agir de l'acide chlorhydrique sur un oxyde métallique, on obtient de l'eau et un chlorure : or l'eau est formée d'un équivalent d'hydrogène et d'un d'oxygène, tandis que dans l'acide chlorhydrique, il y a un équivalent d'hydrogène et un de chlore : donc la quantité de chlore d'un chlorure métallique doit être à la quantité d'oxygène de l'oxyde du métal comme 1 à 1.

Préparation. 1° On peut combiner directement le chlore gazeux avec presque tous les métaux, tantôt à froid, tantôt à une température un peu élevée; il en résulte des chlorures qui peuvent être au *minimum* ou au *maximum* de chlore. 2° On peut obtenir plusieurs chlorures en faisant passer du chlore gazeux sec à travers des oxydes incandescents placés dans un tuyau de porcelaine : tels sont les oxydes de magnésium, de calcium, de baryum, de strontium, etc. 3° En traitant plusieurs métaux par l'acide chlorhydrique, on les transforme en chlorures, car l'acide se décompose; le chlore s'unit au métal, et l'hydrogène se dégage. 4° En combinant tous les oxydes métalliques avec l'acide chlorhydrique; en effet, l'oxygène de l'oxyde s'unit à l'hydrogène de l'acide, tandis que le métal et le chlore se combinent.

DES FLUORURES.

Les *fluorures* (fluates anhydres ou secs) sont indécomposables par le feu; quelques-uns d'entre eux peuvent être décomposés s'ils sont hu-

mides, phénomène qui dépend de ce que l'eau est également décomposée : en effet, l'hydrogène se combine avec le fluor pour former de l'acide fluorhydrique, tandis que l'oxygène se porte sur le métal de l'oxyde. L'acide borique *vitrifié* est le seul, parmi ceux qui ne contiennent pas d'eau, susceptible de décomposer les fluorures à une température élevée; mais il se décompose lui-même : le bore et le fluor s'unissent pour former de l'acide fluoborique (voy. p. 223), tandis que l'oxygène de l'acide borique se combine avec le métal qui entre dans la composition du fluorure.

A froid, l'acide *sulfurique hydraté* décompose les fluorures, surtout ceux qui sont solubles, et il se dégage de l'acide fluorhydrique sous forme de vapeurs blanches, piquantes, *ayant de l'action sur le verre;* on voit que, dans ce cas, l'eau de l'acide employé est décomposée : son hydrogène transforme le fluor en acide fluorhydrique, l'oxygène oxyde le métal, et l'oxyde formé se combine avec l'acide sulfurique. Si le fluorure avait été préalablement mélangé de sable ou d'acide borique vitrifié, l'acide sulfurique en dégagerait du gaz acide fluosilicique ou fluoborique facilement reconnaissables (voy. pages 223 et 224).

Les fluorures solubles ne précipitent pas l'azotate d'argent; ils décomposent tous les sels calcaires et les précipitent en blanc : le précipité, regardé pendant longtemps comme du fluate de chaux, est du *fluorure de calcium.* On peut concevoir sa formation en représentant le fluorure, que je suppose être celui de potassium, par :

	Fluor	+	Potassium.			
Et le sel calcaire,	par Calcium	+	Oxygène		+	Acide.
	Fluorure de calcium.		Protoxyde de potassium.	+		Sel de potasse.

Le fluor s'unit au calcium, tandis que l'oxygène de l'oxyde de calcium se combine avec le potassium et l'acide pour former un sel de potasse.

L'eau ne dissout que les fluorures neutres de potassium, de sodium et d'argent; les autres se dissolvent dans un excès d'acide.

On reconnaît les fluorures *insolubles* par l'acide sulfurique, ou bien en les traitant par la potasse et le charbon (v. *Sulfures insolubles,* p. 284).

Préparation. On obtient les *fluorures solubles* par le premier procédé, en combinant l'acide fluorhydrique avec les bases : l'hydrogène de l'acide s'unit à l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, le fluor et le métal se combinent.

On prépare les *fluorures insolubles* par la voie des doubles décompo-

sitions, en versant un fluorure soluble dans une dissolution saline contenant le métal que l'on cherche à transformer en fluorure.

DES CYANURES.

Le cyanogène, quoique formé de carbone et d'azote (v. p. 89) se comporte avec tous les corps simples et composés comme le ferait un corps simple non métallique; il est le radical d'une série fort nombreuse de corps ayant beaucoup d'analogie avec les chlorures, les bromures, etc.

Les cyanures métalliques sont pour la plupart facilement décomposables par le feu, soit en vaisseaux clos, soit avec le contact de l'air; il en est cependant qui peuvent être fondus et chauffés jusqu'au rouge *en vaisseaux* clos, sans subir la moindre altération; mais ces mêmes cyanures, si on les chauffe à l'état solide *avec le contact de l'air,* absorbent de l'oxygène et se décomposent, du moins en partie: tels sont ceux de la première classe. En général, les cyanures métalliques sont insolubles ou peu solubles dans l'eau; ceux de potassium, de sodium, de baryum et de calcium, qui se dissolvent dans ce liquide, offrent une réaction alcaline. Les dissolutions aqueuses de ces cyanures sont décomposées par l'oxygène et par les *acides faibles,* sans excepter l'acide carbonique; ces derniers en dégagent de l'acide *cyanhydrique* (prussique). Si l'on fait bouillir ces dissolutions concentrées, et surtout celle de cyanure de potassium, elles sont décomposées en ammoniaque et en un formiate alcalin:

$$\underbrace{K\,C^2Az}_{\text{Cyanure alcalin.}},\ 4HO = \underbrace{KO,\,C^2HO^3}_{\text{Formiate alcalin.}},\ \underbrace{H^3\,Az}_{\text{Ammoniaque,}}$$

Conservées longtemps dans des flacons bouchés, elles éprouvent des altérations analogues. Versées dans une dissolution mélangée de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer, elles fournissent un précipité bleu foncé (bleu de Prusse ou protocyanure et sesquicyanure de fer). Avec l'azotate d'argent, elles donnent du cyanure d'argent blanc (voy. *Acide cyanhydrique,* p. 242).

Les cyanures *insolubles* seront reconnus par la potasse et le charbon (voy. *Sulfures insolubles,* p. 284).

DES CYANURES DOUBLES.

Tous les cyanures métalliques insolubles peuvent s'unir avec les cyanures solubles formés par les métaux alcalins, de manière à produire

des composés bien définis. C'est ainsi que les cyanures d'or, d'argent, de nickel, de cuivre, etc., se dissolvent dans les cyanures de potassium et de sodium. Les *acides* réagissent sur ces composés en décomposant le cyanure alcalin, et en précipitant le cyanure métallique. Lorsqu'on verse dans la dissolution d'un cyanure double un sel métallique quelconque, il en résulte une nouvelle combinaison insoluble dans laquelle le métal alcalin est remplacé par celui de l'oxyde du sel ajouté. Ces composés doubles jouissent en général des propriétés qui appartiennent à chacun d'eux en particulier.

On désigne sous le nom de *cyanoferrures* les cyanures doubles composés d'un cyanure simple et de cyanure de fer. Ils ont pour formule: $2\,MCy$, $FeCy$ ou M^2Cy^3Fe. Ceux qui sont *alcalins* ou *terreux* ont en général une couleur jaune plus ou moins foncée; ils sont inodores, solubles dans l'eau, sans action sur le tournesol, et inaltérables à l'air. Chauffés au rouge, ils sont décomposés : le cyanure de fer est détruit, tandis que le cyanure alcalin résiste. Les acides ne les décomposent que lentement. Quant aux *autres* cyanoferrures, ils sont en général insolubles dans l'eau, et décomposables par la chaleur, en azote et en carbures métalliques.

DES SELS.

Autrefois on donnait le nom de *sel* à tout corps solide, cristallisable, transparent, soluble dans moins de cinq cents fois son poids d'eau. Plus tard, et jusque dans ces derniers temps, on désigna ainsi les composés d'un ou de deux acides, et d'une ou de plusieurs bases *salifiables;* celles-ci étaient de trois ordres, savoir : les oxydes métalliques, l'ammoniaque, et des substances végétales alcalines, telles que la morphine, la brucine, la quinine, etc. Suivant Berzelius, le sel doit être défini, *tout composé dont les éléments, quel que soit leur nombre, anéantissent réciproquement, d'une manière complète, leurs propriétés électro-chimiques :* ainsi le chlore, l'iode, le fluor, en se combinant avec les métaux électro-positifs, donnent des sels, comme tous les acides qui s'unissent avec les bases, parce que, dans l'un et dans l'autre cas, il y a anéantissement des propriétés électro-chimiques des composants; tandis que l'oxygène, en se combinant avec les mêmes métaux *électro-positifs,* fournit des oxydes qui ne sont pas des sels, parce que, dans ces composés, les réactions électriques ne sont pas anéanties. Les sels, d'après cette manière de voir, doivent être divisés en deux classes: 1° *Sels haloïdes* (d'*halogène*, qui veut dire générateur de sels); ce sont

ceux qui résultent de la combinaison du soufre, du sélénium, du chlore, de l'iode, du brome, du fluor et du cyanogène, avec un métal électro-positif : on les désigne sous les noms de *sulfures*, de *séléniures*, de *chlorures*, d'*iodures*, de *bromures*, de *fluorures* et de *cyanures*, et on dit chlorure cuivreux, chlorure cuivrique, etc. 2° *Sels amphides* (1). Pour bien concevoir ce que c'est qu'un *sel amphide*, il faut savoir que, loin d'admettre, comme on l'a fait pendant si longtemps, que les *bases* métalliques sont constamment formées d'un métal et d'oxygène, Berzelius pense qu'elles sont composées d'un métal et d'*oxygène*, ou d'un métal et de *soufre*, ou d'un métal et de *sélénium*, ou d'un métal et de *tellure* : aussi désigne-t-il l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure, sous les noms de *basigènes*. Les *sels amphides* sont subdivisés en quatre sections : A. *Oxysels*, ceux dont le basigène est l'*oxygène* : tels sont le sulfate de protoxyde de fer, l'azotate de protoxyde de potassium, etc. B. *Sulfosels*, ceux dont le basigène est le *soufre*, comme le *sulfhydrate potassique*, le *sulfocarbonate sodique*, le *sulfoarséniate calcique*. Le premier de ces sels est formé de *sulfure de potassium* (base) et d'acide sulfhydrique, le second est composé de *sulfure de sodium* (base) et de sulfure de carbone ; enfin le troisième résulte de la combinaison du *sulfure de calcium* (base) avec le sulfure d'arsenic, ou *sulfure arsénique*. C. *Sélénisels*, ceux dont le basigène est le *sélénium* ; D. *Tellurisels*, ceux dont le basigène est le *tellure*. (Voyez, pour plus de détails, le mémoire de Berzelius, inséré dans les *Ann. de chim. et de phys.*, t. XXXI et XXXII ; 1826.)

J'ajouterai à ces faits que bien longtemps avant Berzelius, Ampère avait établi que les chlorures et les sulfures jouaient dans les sels exactement le même rôle que les oxydes métalliques ; et l'on voit en 1833 M. Péligot décrire des chromates ayant pour base le chlorure de sodium, le chlorure de calcium, le chlorure de magnésium, le chlorure de potassium, ou le chlorhydrate d'ammoniaque. Déjà, quelques années auparavant, Boullay fils avait décrit des iodhydrates d'iodures métalliques analogues aux sulfhydrates de sulfures.

M. Regnault définit le sel « toute *combinaison* de *deux* composés *binaires*, dont l'un joue le rôle d'élément électro-positif ou de base, et l'autre celui d'élément électro-négatif ou d'acide : ainsi l'acide sulfurique et le protoxyde de potassium, de sodium, etc., l'acide sulfocarbonique (sulfure de carbone) et le monosulfure de potassium (sulfo-

(1) *Amphide*, mot dérivé d'ἀμφίς, des deux côtés.

base), l'acide chromique et le chlorure de sodium, etc., constituent des sels. Par contre, le chlorure de sodium (*sel* commun) et les autres chlorures, les iodures, les bromures, les cyanures, etc., ne sont pas considérés comme des sels, parce que tout en admettant qu'ils ont la plus grande ressemblance avec les sels proprement dits, tant par leurs propriétés physiques que par un grand nombre de réactions chimiques, ils ne présentent d'analogie avec les sels que lorsqu'ils sont solubles dans l'eau, et qu'on les fait réagir sur d'autres corps au milieu de ce liquide. Je ne saurais admettre une pareille définition, parce qu'elle tend à faire ranger dans deux classes différentes des corps qui ont entre eux la plus grande analogie et qui se comportent de la même manière avec la plupart des agents chimiques.

A vrai dire, aucune des définitions précitées n'est satisfaisante, parce qu'aucune d'elles ne s'applique à tout ce qui doit être défini, *toti rei definitæ;* cela tient à la différence de composition des sels nombreux déjà connus, et à ce qu'ils ne possèdent pas des propriétés communes assez caractéristiques pour en former un groupe naturel et rationnel; aussi prendrai-je le parti, après avoir fait connaître la composition des différents corps que l'on regarde comme des sels, de ne pas les définir, préférant cette lacune à la consécration d'une erreur. Je me bornerai, dans la partie de cet ouvrage qui a trait à la chimie minérale, à décrire: 1° les *oxysels,* formés d'un oxacide et d'un ou de plusieurs oxydes (base); 2° les sels haloïdes, formés d'un métal et d'un corps *halogène,* tels que les *chlorures,* les *iodures,* les *bromures,* les *cyanures,* etc. A coup sûr, c'est dans ces deux catégories que l'on trouve les sels les plus nombreux et les plus importants.

On appelle *sel double* celui qui renferme deux bases, et *sel triple* celui qui en contient trois.

Les sels ont été divisés en *neutres, acides* et avec *excès de base;* ceux-ci portent le nom de *sous-sels,* tandis que les sels acides ont reçu la dénomination de *sur-sels.* On avait pendant longtemps considéré comme neutres *seulement* les sels qui ne rougissent pas le tournesol et qui ne verdissent pas le sirop de violettes, et on avait regardé comme sels acides tous ceux qui rougissent le tournesol, et comme sels avec excès de base ceux qui verdissent le sirop de violettes; la neutralité, l'acidité ou l'alcalinité des sels étaient jugées, comme on voit, d'après certaines *propriétés,* et surtout d'après l'action qu'ils exercent sur le tournesol, la violette, etc. Voyant plus tard que cette manière d'envisager la neutralité n'était pas exacte, on se demanda s'il ne serait pas possible de considérer comme étant *neutre* tout sel qui serait composé d'un équivalent d'acide

et d'un équivalent de base; mais, tout en admettant que, dans la plupart des cas, les sels *neutres* sont ainsi composés, on est obligé de reconnaître que cela n'a pas toujours lieu, quelques sels, *évidemment neutres*, contenant deux ou un plus grand nombre d'équivalents de base pour un d'acide. L'expérience démontre que l'on peut établir la *neutralité* des sels tantôt en ayant recours aux couleurs végétales, tantôt en ayant égard à leur composition; ce dernier mode est même applicable à tous les cas.

Neutralité constatée d'après l'action des sels sur certaines couleurs végétales. La teinture bleue de tournesol, comme je l'ai dit à la page 118, est un véritable sel composé d'un acide *rouge*, appelé *litmique* par Robert Kane, et de plusieurs bases, telles que l'ammoniaque, la potasse et la chaux. Quand on met cette teinture en contact avec un acide fort, la liqueur est *rougie*, parce que l'acide s'empare des bases et met l'acide litmique *rouge* à nu; si l'acide est *faible*, la liqueur prend seulement une couleur *vineuse*, parce que l'acide n'a enlevé qu'une partie des bases; si ces bases sont très-abondantes dans la teinture, il se peut qu'un acide *même fort* ne rougisse pas d'abord le tournesol, parce qu'il commence par saturer l'excédant de ces bases, avant de décomposer le litmate alcalin; ce n'est alors qu'en ajoutant une plus grande quantité d'acide que le tournesol finit par être rougi. Quoi qu'il en soit, ce tournesol rougi reprend sa couleur *bleue* dès qu'on le met en contact avec une base soluble puissante (potasse, soude, ammoniaque, etc.), parce que celle-ci se combine avec l'acide qui avait rougi la teinture et qu'elle la neutralise; il est évident qu'alors l'acide *litmique* se trouve de nouveau combiné avec l'ammoniaque, la potasse et la chaux de la teinture, avec lesquelles il forme la teinture bleue.

On peut constater la *neutralité* des sels formés par des acides et des bases énergiques à l'aide de la teinture de tournesol: tels sont les sulfates, les azotates, les acétates, les oxalates, les tartrates, les citrates, etc., de potasse, de soude et d'ammoniaque; tant qu'il restera dans ces liqueurs salines des traces d'acide ou de base libres, la teinture de tournesol sera *rougie*, s'il y a de l'acide libre, et *bleuie*, si c'est la base qui est libre.

Mais il n'en est plus ainsi lorsque les acides forts sont combinés avec des bases faibles, ou quand les acides faibles sont unis à des bases puissantes, ou bien quand des acides faibles forment des sels avec des bases faibles: dans ces différents cas, la teinture de tournesol peut être rougie ou bleuie par des sels qui sont pourtant neutres. Je citerai, comme exemple, les sels composés d'acide sulfurique (acide fort) et d'alumine,

de sesquioxyde de fer, de bioxyde de cuivre (bases faibles); ces sels sont *neutres,* quoiqu'ils rougissent la teinture de tournesol. Pour prouver que la propriété de la teinture de tournesol et des autres matières colarantes n'est pas absolue, mais seulement relative, je dirai que s'il existait une de ces matières colorantes dont l'acide serait assez puissant pour enlever la potasse à l'acide sulfurique (sulfate de potasse neutre), la potasse serait enlevée à l'acide, et la liqueur aurait une réaction acide.

Neutralité constatée d'après la composition des sels. L'expérience démontre que les sels *neutres* à la teinture de tournesol, c'est-à-dire ceux qui ne rougissent pas cette liqueur *bleue* et qui ne bleuissent pas celle qui a été rougie, sont composés de telle sorte, que le rapport entre l'oxygène de l'acide et celui de la base est toujours le même pour un même genre de sel : ainsi dans les sulfates *neutres* de potasse, de soude et de magnésie, l'acide sulfurique contient *trois* fois autant d'oxygène qu'il y en a dans la base; dans les azotates neutres de potasse, de soude et de magnésie, la quantité d'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 5 : 1. Cela étant, on considère comme sulfates et azotates *neutres* tous les sels de ces deux genres dans lesquels les rapports indiqués de l'oxygène sont de 3:1 pour les sulfates et de 5 : 1 pour les azotates; et comme les rapports entre les quantités d'oxygène des acides et de la base sont connus pour les sels neutres des autres genres, tels que les phosphates, les chlorates, etc., il en résulte que la constatation de la *neutralité* par la composition des sels est applicable à tous les cas.

Quand les acides sont combinés à des *sesquioxydes,* bases qui contiennent deux équivalents de métal et trois d'oxygène, pour que le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base reste le même, il sera nécessaire d'augmenter le nombre d'équivalents de l'acide pour que le sel soit neutre. Exemple: les sulfates *neutres* d'alumine et de sesquioxyde de fer seront formés de $3\,SO^3\,Al^2\,O^3$ et de $3\,SO^3, Fe^2\,O^3$; on voit qu'il y a neuf équivalents d'oxygène dans l'acide et trois dans les oxydes d'aluminium et de fer; le rapport est donc le même de 3:1.

D'après ce qui précède, la quantité d'oxygène dans les sels acides et basiques ne sera pas dans le même rapport que dans les sels neutres : ainsi dans les bisulfates le rapport de l'oxygène de l'acide à celui de la base sera de 6:1, tandis que dans les sulfates basiques il sera au-dessous de 3:1. Les formules suivantes mettront cette vérité dans tout son jour. M représente un équivalent de métal.

Sulfates neutres.	MO, SO^3
Bisulfates.	MO, $2\,SO^3$
Sesquisulfates.	2 MO, $3\,SO^3$
Sulfates tribasiques	3 MO, $3\,SO^3$
Sulfates sexbasiques.	6 MO, SO^3
Azotates neutres.	MO, AzO^5
— bibasiques.	2 MO, AzO^5
— tribasiques.	3 MO, AzO^5
Carbonates neutres.	MO, CO^2
Bicarbonates.	MO, $2\,CO^2$
Sesquicarbonates.	2 MO, $3\,CO^2$
Carbonates bibasiques. . . .	2 MO, $2\,CO^2$
Carbonates sesquibasiques. .	3 MO, $2\,CO^2$

Propriétés générales des sels.

Propriétés physiques des sels. La plupart d'entre eux sont solides, d'une couleur et d'une cohésion variables, cristallisés ou pulvérulents, inodores ou odorants, sapides ou insipides, et plus pesants que l'eau.

Propriétés chimiques. — Action de l'eau sur les sels. Les sels sont solubles ou insolubles dans l'eau; en général, ceux-ci sont insipides; les autres ont de la saveur.

Plusieurs chimistes ont fait dépendre la solubilité des sels de l'*affinité* qu'ils ont pour ce liquide et de leur *cohésion;* plus l'affinité est grande, et moins la cohésion est forte, plus on les a dit solubles, et *vice versa.* De deux sels ayant la même affinité pour l'eau, le plus soluble devait être celui qui avait le moins de cohésion; et si quelquefois un sel qui a moins d'affinité pour l'eau qu'un autre se dissout plus facilement, cela devait tenir à sa moindre force de cohésion. D'après M. Persoz, la solubilité des corps dans un véhicule, et en particulier celle des sels dans l'eau, constitue une véritable combinaison; *l'eau joue à volonté le rôle de base ou d'acide;* si le sel est formé par une base très-puissante, comme la potasse et la soude, sa tendance alcaline prédomine, et il se dissout, parce qu'il se combine avec l'eau, qui dans ce cas agit comme acide; si la base du sel est moins forte et l'acide plus énergique, la tendance acide du sel prédomine, comme dans les sulfates de cuivre et d'alumine, et le sel se dissout, parce qu'il se combine avec l'eau, qui joue alors le rôle de base; les sels insolubles sont ceux dont la valeur moléculaire de l'acide et de la base se compensent réciproquement, c'est-à-dire ceux dans lesquels la base est exactement *saturée* par l'acide (*Annales de chimie,* novembre 1836).

Lorsqu'un sel a été dissous dans l'eau, celle-ci perd, en général, la propriété d'entrer en ébullition à 100° (la pression de l'air étant à 76

centimètres), et en exige 102, 104, 120, 180°, etc. Plus l'affinité du sel pour l'eau est grande, plus la température doit être élevée pour que le liquide entre en ébullition; on peut donc déterminer l'affinité de plusieurs sels pour l'eau en en mettant quantités égales dans ce liquide, et en examinant le degré auquel il bout.

M. Legrand a en outre prouvé qu'*un même sel* retarde d'autant plus le point de l'ébullition de l'eau, que le liquide en contient davantage en dissolution : ainsi en prenant 100 p. d'eau distillée, qui devrait bouillir à 100°, on verra qu'elle bout à 100°,5 si elle contient 4,4 p. de chlorure de sodium, et à 108°,4 si elle renferme 41,2 parties.

Avec 100 p. d'eau et 4,7 de chlorure de potassium, l'ébullition a lieu à 100°,5, et à 108°,3 avec 49,4 parties.

Avec 100 p. d'eau et 12,2 d'azotate de potasse, le liquide bout à 101° et à 115°,9 avec 335,1 de sel.

Avec 100 p. d'eau et 10 p. d'azotate d'ammoniaque, l'ébullition a lieu à 101°, et à 164° avec 2084 parties de sel.

Avec 100 p. d'eau et 10 de chlorure de calcium, le liquide bout à 101°, et à 179°,5 avec 325 p. de sel. (Voy. *Annales de chimie et de physique*, août 1835.)

L'eau qui est déjà saturée d'un sel peut encore dissoudre une certaine quantité d'un autre sel soluble, pourvu que les deux sels ne se décomposent pas.

Presque toujours la dissolution d'un sel s'opère plus facilement et plus abondamment dans l'eau chaude que dans l'eau froide; on peut dire qu'en général la solubilité des sels augmente avec la température (1): aussi, lorsqu'on a dissous dans de l'eau bouillante tout le sel dont elle pouvait se charger, une partie cristallise-t-elle par le refroidissement, si ce sel est cristallisable; mais il est presque impossible d'obtenir par ce moyen des cristaux réguliers. Voici comment on doit procéder pour avoir de beaux cristaux : 1° on fera dissoudre 3 ou 4 kilogr. de sel dans

(1) Je dis presque toujours, car il existe des sels et d'autres corps plus solubles à froid qu'à chaud : tels sont le carbonate de magnésie, la magnésie calcinée, la chaux vive, etc. Voici comment s'exprime le rédacteur des *Annales de chimie et de physique*, en traitant ce sujet : « Le phénomène d'une moins grande solubilité à chaud qu'à froid, qui est sans doute plus commun qu'on ne pense, cesse de paraître extraordinaire lorsqu'on se rappelle que la chaleur, d'abord nécessaire pour produire une combinaison, détruit souvent cette même combinaison lorsque son intensité est devenue plus grande : c'est que la chaleur, après avoir exalté les forces attractives des molécules des corps, peut souvent les affaiblir, et les changer même en forces répulsives » (t. XVI).

une assez grande quantité d'eau bouillante pour qu'il ne s'en dépose pas beaucoup par le refroidissement; 2° après avoir décanté la dissolution, on la placera dans des vases à fond plat, sur lesquels elle ne puisse exercer aucune action chimique, et qui soient dans un lieu tranquille; 3° lorsque, par l'évaporation spontanée de l'eau, il se sera formé des cristaux au bout de quelques jours, on choisira les plus gros et les plus réguliers, et on les mettra dans un autre vase pareil, dans lequel on introduira une nouvelle dissolution de sel préparée de la même manière; on les retournera chaque jour, et on les verra grossir par toutes leurs faces et d'une manière régulière. Il faudra recommencer la même opération jusqu'à ce que les cristaux aient acquis un volume assez considérable; alors on n'en mettra qu'un dans chaque vase contenant la dissolution : quelques semaines suffiront pour obtenir des cristaux très-volumineux. Ce procédé est dû à M. Leblanc. Il arrive quelquefois que les dissolutions salines, même les plus concentrées, ne cristallisent qu'autant qu'on les agite, qu'on les renferme dans un vase lorsqu'elles sont encore très-chaudes, ou que le vase présente des aspérités. On a donné le nom d'*eau mère* à la dissolution saline qui reste sur les cristaux après leur formation : cette eau contient encore du sel, mais elle n'en est pas saturée.

En se dissolvant dans l'eau, les sels, comme beaucoup d'autres corps, abaissent ou élèvent la température du liquide: ainsi 50 grammes de chlorure de sodium déterminent un abaissement de température de 1°,9 s'ils sont dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, tandis qu'avec la même quantité de liquide et de chlorure de potassium, l'abaissement de la température est de 11°,4. Le sulfate de soude et le chlorure de calcium anhydre, au contraire, produisent une élévation très-notable de température en se dissolvant dans l'eau.

Les sels renferment très-souvent de l'eau qui peut être partagée en trois portions : 1° l'eau que l'on pourrait appeler *libre*, placée entre les molécules intégrantes, qui n'influe en aucune manière sur leur transparence, et que l'on peut absorber facilement en pressant le cristal pulvérisé entre deux feuilles de papier joseph. 2° L'eau de *cristallisation*, qui fait quelquefois la moitié du poids du cristal, dont on peut le priver à la *température de* 100°, et à laquelle ce cristal doit sa transparence, puisqu'il suffit de la lui faire perdre pour le rendre opaque. 3° L'eau de combinaison, qui donne au sel des propriétés spéciales, qui presque toujours y remplit le rôle d'une base énergique, laquelle contiendrait comme elle un équivalent d'oxygène. On ne peut expulser cette eau pour les sulfates, par exemple, qu'à la température

de 204°,2 c. ; elle n'entre dans la composition du sel que pour un équivalent : ainsi le sulfate de zinc pressé entre deux feuilles de papier joseph est formé d'un équivalent de sulfate de zinc anhydre, d'un équivalent d'eau de constitution, et de six équivalents d'eau de *cristallisation* $ZnSO^3, HO, 6HO$; vient-on à le chauffer un peu au-dessus de 100°, il perd six équivalents d'eau ; si, au contraire, on le combine avec du sulfate de potasse, celui-ci prend la place de l'équivalent d'eau de *constitution*, en sorte que le sel se trouve alors composé d'un équivalent de sulfate de zinc anhydre, d'un équivalent de sulfate de potasse, et de six équivalents d'eau de *cristallisation* $ZnSO^3, KOSO^3, 6HO$ (Graham, *Ann. de chim.*, septembre 1836).

Ajoutons qu'il est des sels qui ne peuvent pas exister sans eau. M. Wurtz a prouvé que l'on ne peut pas enlever l'eau aux phosphites et aux hypophosphites sans leur faire éprouver une décomposition complète ; il en est de même, d'après M. Frémy, pour les sels composés de quelques *hydrates* d'oxydes et de potasse ou de soude ; dès que l'on déshydrate les oxydes, les sels n'existent plus.

Pour l'*eau de cristallisation*, on peut dire qu'elle présente un rapport simple en équivalents avec les équivalents de l'acide et de la base qui entrent dans la composition du sel ; elle suit *la loi des combinaisons à proportions définies*. La quantité d'eau de cristallisation varie dans un même sel, suivant la température à laquelle on l'a fait cristalliser ; en général elle est d'autant plus abondante que cette température est plus basse : ainsi le sulfate de protoxyde de manganèse, que l'on a fait cristalliser au-dessous de + 6°, contient sept équivalents d'eau ; si la température du liquide était entre + 6° et + 20°, il n'en renferme que six ; si elle était entre + 20° et + 30°, il n'y a plus que quatre équivalents d'eau, un seul si le sel a été chauffé à 120°, et pas la moindre trace si l'on a soumis le sel cristallisé à 300°. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que les divers cristaux de ces sulfates de manganèse, à des degrés différents d'hydratation, présentent des formes cristallines *très-différentes* et *incompatibles*. La proportion d'*eau de cristallisation* contenue dans un même sel influe notablement aussi sur la constitution et sur l'ensemble de ses propriétés chimiques : ainsi le phosphate de soude cristallisé à une basse température a pour formule $2NaO, HO, PhO^5, 24HO$; *il est efflorescent* ; si on l'a fait cristalliser à + 30° environ, il contient moins d'eau $= 2NaO, HO, PhO^5, 16HO$; *il n'est plus efflorescent* ; qu'on le chauffe à + 150°, il ne retient plus qu'un équivalent d'eau $= 2NaO, HO, PhO^5$; qu'on élève sa température jusqu'au rouge sombre, il perd le dernier équivalent d'eau et se trouve changé en *pyrophosphate*, sel *très-différent*

du phosphate; c'est qu'en effet on lui a fait perdre l'équivalent d'eau de *constitution* sans laquelle il ne saurait exister.

L'eau décompose certains sels qu'elle transforme en sels acides et en sels basiques; je citerai l'azotate neutre de bismuth, qui donne un azotate acide soluble et un azotate basique insoluble, et le stéarate neutre de potasse, qui fournit de la potasse soluble et du bistéarate insoluble; ces décompositions ont particulièrement lieu lorsque l'acide du sel est soluble, et que la base est insoluble et peu énergique, ou bien lorsque l'acide est insoluble et faible.

Action de la glace sur les sels solubles. Lorsqu'on mêle promptement, et dans des proportions convenables, de la glace pilée ou de la neige avec un sel soluble *cristallisé* ou peu *desséché*, le mélange devient liquide, et il se produit un froid plus ou moins considérable; d'où il suit qu'il y a eu du calorique absorbé aux corps environnants pour liquéfier les deux solides, phénomène qui ne peut dépendre que de l'affinité qui existe entre ces deux corps à l'état liquide. On peut, en mêlant trois parties de chlorure de calcium et une partie de neige, faire descendre le thermomètre jusqu'à 58°,33 — 0°; tandis que deux parties de neige et une partie de chlorure de sodium (sel commun) ne produisent qu'un froid de 20,55. Il est évident que le refroidissement sera d'autant plus considérable, toutes choses égales d'ailleurs, que le sel employé aura plus d'affinité pour l'eau (1).

Action du bioxyde d'hydrogène sur les sels. Les sulfates de potasse, de soude, de chaux, de baryte, de strontiane, d'ammoniaque et d'alumine; le sous-sulfate de bioxyde de mercure; les azotates de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de plomb et de bismuth; le phosphate de soude et le chlorate de potasse, sont sans action sur le bioxyde d'hydrogène. Les sulfates de manganèse, de zinc, de cuivre, de protoxyde de mercure et d'argent; le carbonate de soude, le carbonate de potasse, le chlorure de manganèse et le chlorhydrate d'ammoniaque, dégagent lentement l'oxygène de ce corps. L'iodure de baryum cristallisé, le polysulfure de potassium, le sulfure de fer et le kermès, le décomposent et absorbent la totalité ou une partie de son oxygène.

Action du gaz oxygène sur les sels. Les sels dont l'acide et l'oxyde

---

(1) On peut obtenir un froid de 19° c. en dissolvant dans 4 parties d'eau froide un sel préparé en Angleterre, et qui n'est qu'un mélange de 57 parties de chlorure de potassium, de 33 parties de chlorhydrate d'ammoniaque, et de 10 d'azotate de potasse (voy. *Sulfate de soude* et *Chlorhydrate d'ammoniaque*, pour des formules d'autres mélanges réfrigérants).

sont au *summum* d'oxydation n'éprouvent aucune altération de la part de cet agent; parmi ceux qui ne sont pas dans ce cas, il en est qui l'absorbent. L'oxygène de l'*air* atmosphérique agit de la même manière.

Action hygrométrique de l'air à la température ordinaire. Indépendamment de l'action dont je viens de parler, l'air en exerce une autre qu'il importe beaucoup de connaître. Les sels insolubles sont inaltérables à l'air. Parmi ceux qui sont solubles, il en est un certain nombre qui, étant placés dans l'air à l'état d'humidité ordinaire, attirent cette humidité et deviennent liquides; on les appelle *déliquescents;* il en est d'autres qui n'éprouvent point d'altération. Tous les sels solubles non déliquescents dans un air peu humide tombent en *deliquium* si l'air est chargé d'humidité. Enfin il existe un certain nombre de sels qui, étant exposés à l'air, perdent leur transparence, la totalité ou une partie de leur eau de cristallisation, et se transforment en une poudre blanche. La perte de l'eau a lieu promptement quand l'air est *sec;* elle est beaucoup plus considérable si on expose le sel dans le vide, sous une cloche, à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique concentré; ces sels, que l'on appelle improprement *efflorescents,* ont peu d'affinité pour l'eau, et n'ont presque pas de cohésion, ce qui explique leur grande solubilité (1). En général, les sels déliquescents et efflorescents contiennent une très-grande quantité d'eau de cristallisation.

Action du calorique sur les sels solides. Les sels *efflorescents* et ceux qui sont très-*déliquescents* fondent dans leur eau de cristallisation lorsqu'on les chauffe; on dit alors qu'ils éprouvent la fusion *aqueuse;* mais, comme cette eau ne tarde pas à être entièrement volatilisée, ils se dessèchent; si on continue à les chauffer, plusieurs d'entre eux sont de nouveau fondus par le feu. On désigne cette fusion sous le nom d'*ignée.* Plusieurs des sels qui ne sont ni efflorescents ni déliquescents dans un air peu humide *décrépitent,* pétillent, ou font entendre un bruit que l'on a attribué à la vaporisation de l'eau; mais il y a des sels qui décrépitent et qui ne contiennent pas d'eau: tels sont, par exemple, le sulfate de protoxyde de *potassium,* le sulfate de baryte, et le chlorure de sodium cristallisés. M. Baudrimont, s'appuyant sur ce que les sels dont je parle ne décrépitent pas s'ils ne sont pas cristallisés, attribue leur décrépitation à la séparation des lames externes des cristaux, qui, ayant

(1) Le sulfate de soude perd facilement toute son eau de cristallisation, même lorsqu'il est exposé à un air peu sec; le phosphate et le carbonate de soude retiennent des quantités variables d'eau, lors même qu'ils sont effleuris.

été échauffées et dilatées les premières, s'éloignent des parties voisines qui n'ont pas encore atteint la même température ; cette séparation est facilitée par la propriété qu'ont ces lames de se *cliver* nettement. Il ajoute, pour combattre l'opinion de ceux qui ont pensé que la présence d'une certaine quantité d'eau était nécessaire pour qu'il y eût décrépitation, que les sels qui renferment de l'eau ou ses éléments ne décrépitent pas s'ils ne sont pas susceptibles de se cliver ; tels sont le carbonate de soude, le sulfate de magnésie hydratés, etc. (Séance de l'Institut du 16 mai 1836.) Plusieurs des sels qui décrépitent sont susceptibles d'éprouver en outre la fusion ignée.

Il existe des sels qui peuvent être fortement chauffés sans se décomposer, et qui ne se volatilisent que très-difficilement; d'autres sont volatils et ne tardent pas à se sublimer; enfin d'autres se décomposent avant ou après avoir éprouvé l'une ou l'autre des fusions dont j'ai parlé.

Action du fluide électrique sur les sels. Tous les sels peuvent être décomposés par le courant du fluide électrique qui se produit dans la pile de Volta, pourvu qu'ils soient humides ou dissous ; mais tous ne donnent pas les mêmes produits. — *Oxysels.* Quelquefois l'oxyde métallique est attiré par le pôle négatif, et l'acide par le pôle positif; que l'on verse dans un tube en U, une dissolution de sulfate de soude colorée en violet par du sirop de violettes, et mieux encore par l'eau de chaux rouge ; que l'on plonge les deux pôles de la pile terminés par des fils de platine, dans les deux ouvertures du tube, la liqueur deviendra rouge dans la branche qui répond au pôle positif parce qu'elle aura reçu l'acide sulfurique, et verte dans l'autre branche où se sera transportée la soude.

Le plus souvent le métal seul se porte sur le pôle négatif, et l'oxygène et l'acide sur le pôle positif; dans ce cas, si le métal que l'on doit obtenir a de la tendance à s'amalgamer avec le mercure, on favorise singulièrement la décomposition du sel en le mettant en contact avec ce métal. Dans quelques circonstances, très-rares à la vérité, les acides et les bases sont décomposés ; l'eau qui humectait les sels ou qui les tenait en dissolution est également décomposée; l'hydrogène est attiré par le pôle négatif et l'oxygène par le pôle positif.

Il n'est pas nécessaire, pour opérer la décomposition d'un sel par le *fluide électrique,* que les fils de la pile soient en contact avec le sel; ainsi, que l'on introduise une dissolution de sulfate de potasse (1) dans

(1) J'emploierai souvent les mots *chaux, baryte, strontiane, potasse* et *soude,* comme synonymes de protoxydes de calcium, de baryum, de strontium, de potassium et de sodium.

un vase ; que l'on fasse communiquer ce liquide, à l'aide de deux fils d'amiante, avec de l'eau contenue dans deux tubes de verre placés aux parties latérales et à une certaine distance du vase où se trouve le sulfate de potasse; que l'on soumette l'eau des deux tubes à l'action de la pile de Volta, de manière qu'elle soit en contact, d'un côté avec le pôle positif, et de l'autre avec le pôle négatif, on observera au bout de quelque temps que cette dernière contient de la potasse, tandis que l'autre renferme de l'acide sulfurique. Pour que cette expérience réussisse, il faut que le niveau de l'eau dans les deux tubes soit au-dessus du niveau de la dissolution de sulfate de potasse.

Il n'est pas nécessaire, pour obtenir la décomposition des sels, d'employer des forces électriques énergiques ; en effet, M. Becquerel père a trouvé: 1° qu'avec des forces peu intenses, *aidées d'affinités chimiques,* on peut produire les plus grands effets possibles de décomposition ; 2° qu'il suffit pour décomposer, même des substances insolubles, d'employer simultanément les affinités et l'action des courants produits dans la réaction lente de deux corps l'un sur l'autre, sans intervention d'un pôle. *Premier mode de décomposition.* Le sulfate et le chlorure de fer, les chlorures de zirconium, de glucynium, de titane et de magnésium, ont été décomposés par des piles formées de *cinq* ou *six éléments,* faiblement chargées, et même d'*un seul* élément ; les résultats ont été la séparation immédiate du fer, du zirconium, du glucynium, du titane et du magnésium, *que l'on a même pu faire cristalliser.*

Expérience. On prend un appareil semblable à celui qui sert à décomposer l'eau par la pile (voy. pl. 5, fig. 2), si ce n'est que l'une des petites cloches renversées, celle qui est en communication avec le fil négatif, est à moitié remplie d'une dissolution de sulfate de protoxyde de fer, tandis que la moitié inférieure contient de l'argile très-pure, légèrement humectée pour empêcher que la dissolution de sulfate de fer ne s'échappe ; l'autre petite cloche renversée, celle qui communique avec le fil positif, renferme dans sa moitié supérieure une dissolution aqueuse de chlorure de sodium (sel commun) qui ne peut pas s'échapper non plus, parce que la moitié inférieure de la cloche est également occupée par de l'argile humectée. Aussitôt que la petite pile fonctionnne, l'eau est décomposée ainsi que le chlorure de sodium ; l'hydrogène de l'eau et le sodium du chlorure se portent au pôle négatif, c'est-à-dire dans la cloche où se trouve le sulfate de protoxyde de fer ; *une partie* de ce sel est décomposée par le sodium qui s'empare de l'oxygène du protoxyde de fer et de l'acide sulfurique pour former un sulfate double de soude et de fer ; une autre partie de protoxyde de fer est décomposée par l'hydrogène qui s'u-

nit à l'oxygène, tandis que le fer métallique *est mis à nu*. On voit qu'ici la force électrique a été aidée par les affinités chimiques, surtout par celle de la soude pour l'acide sulfurique. Dans certaines circonstances, la décomposition est facilitée encore par l'addition d'un sel métallique, dont le métal, facilement réductible, a de l'affinité pour celui de l'oxyde que l'on veut réduire. (*Annales de chim. et de phys.*, décembre 1831.)

Second mode de décomposition. En renfermant dans un tube du sulfure noir de mercure un *solutum* de chlorure de sodium et une lame de cuivre, le sulfure se décompose lentement, et au bout de plusieurs années, il se dépose sur la lame des cristaux octaédriques de mercure combiné probablement avec un peu de cuivre (séance de l'Institut, du 29 mai 1837).

Galvanoplastie. Je décrirai tout ce qui se rapporte à la *galvanoplastie*, à l'*argenture*, à la *dorure* et au *platinage*, après avoir fait l'histoire de ces métaux (voy. *Platine*).

Action de la lumière. La *lumière* n'agit que sur quelques sels de la sixième et de la septième classe, dont elle change la couleur.

Action des corps simples non métalliques. Plusieurs d'entre eux peuvent décomposer un très-grand nombre de sels à l'aide de la chaleur; mais en général ils agissent peu sur leurs dissolutions.

Action des acides hydratés sur les sels.—Oxysels. A. L'*acide est le même que celui qui existe dans le sel.* Il peut arriver que cet acide se combine avec le sel pour former un sel acide; ainsi les acides sulfurique et carbonique donneront, savoir : le premier du bisulfate de potasse avec du sulfate neutre, et le second du bicarbonate de potasse avec du carbonate de potasse neutre. Il peut se faire que l'acide identique se borne à dissoudre le sel sans se combiner avec lui.

Exemple : L'acide azotique et l'azotate de potasse.

B. L'*acide n'est pas le même que celui qui existe dans le sel.* Les oxysels, dans ce cas, peuvent être décomposés, par certains acides, à des températures variables. 1° Tantôt l'acide s'empare en totalité de l'oxyde métallique et forme un nouveau sel; alors l'acide du sel décomposé se dégage à l'état de *gaz*, ou reste *dissous*, ou se *précipite*, suivant qu'il est gazeux, liquide ou solide, et qu'il est plus ou moins soluble dans l'eau. *Exemples :* Les carbonates solubles donnent du *gaz* acide carbonique avec les acides sulfurique, chlorhydrique, etc. Les azotates dissous dans l'eau fournissent avec l'acide sulfurique de l'acide azotique qui reste en *dissolution*. Les borates dissous laissent *précipiter* l'acide borique quand on les décompose par l'acide sulfurique, si la dissolution du borate est concentrée.

2° Tantôt l'acide décomposant ne s'empare que d'une portion d'oxyde; alors on obtient deux sels. MM. Henry et Soubeiran, après avoir étudié l'action de l'acide sulfurique sur le phosphate de soude, sur l'azotate de potasse, etc.; celle des acides chlorhydrique et phosphorique sur le sulfate de soude, ont conclu : 1° qu'un acide ajouté à la solution d'un sel s'empare toujours d'une partie de sa base, quelle que soit d'ailleurs l'énergie chimique des deux acides; 2° que la décomposition du sel peut être complète, si l'acide décomposant est en assez grand excès; 3° que dans les réactions de ce genre il se fait toujours des sels en proportions définies, et que les acides *hors de combinaison* existent en même temps dans la liqueur, et s'empêchent mutuellement d'agir; 4° que les quantités d'acide qui peuvent se contrebalancer ne sont pas toujours dans un même rapport, que leurs proportions relatives sont variables avec les circonstances sous l'influence desquelles on a opéré; 5° enfin que la décomposition d'un sel par un acide, quand tous les produits restent en dissolution, ne s'écarte pas des lois ordinaires des combinaisons (*Journ. de pharm.*, t. XI, p. 430).

Tantôt enfin il y a décomposition de l'acide décomposant et de l'oxyde du sel; c'est ce qui arrive lorsqu'on verse des acides sulfhydrique, chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, etc., dans certaines dissolutions salines. Pour éclaircir ce dernier fait, je suppose que l'on verse de l'acide sulfhydrique dans une dissolution d'azotate de protoxyde de plomb; on peut représenter ce sel par

	Acide azotique + (oxygène	+ plomb).
Et l'acide sulfhydrique par.	Hydrogène	+ soufre.
	Eau	+ Sulfure de plomb.

Un équivalent d'hydrogène de l'acide sulfhydrique forme de l'eau avec un équivalent d'oxygène du protoxyde de plomb, tandis qu'un équivalent de soufre s'unit avec un équivalent de plomb et donne naissance à un sulfure insoluble.

Quand un acide peut former avec la base d'un sel soluble dans l'eau un sel insoluble, le *sel soluble est décomposé. Exemple :* L'acide sulfurique, versé dans un sel soluble de baryte ou de plomb, donne naissance à des sulfates de baryte ou de plomb insolubles.

Souvent les sels sont décomposés par les acides, quand ceux-ci sont moins volatils que les acides de ces sels. Exemples : 1° L'acide sulfurique, beaucoup moins volatil que les acides carbonique et azotique, chasse l'acide carbonique des carbonates, et l'acide azotique des azotates. L'acide

azotique, moins volatil que l'acide carbonique, dégage ce dernier acide des carbonates; toutefois cette règle soufre des exceptions : ainsi l'acide sulfurique, beaucoup moins volatil que les acides borique, phosphorique et silicique, enlève les bases aux borates, aux phosphates et aux silicates à une température peu élevée. 2° Les acides borique, phosphorique et silicique, beaucoup plus fixes que l'acide sulfurique, enlèvent l'acide sulfurique aux sulfates à une température élevée.

Quand un acide faible, gazeux et peu soluble dans l'eau, agit sur un sel dont l'acide est également faible, gazeux et peu soluble dans l'eau, et que l'affinité de ces deux acides est à peu près la même pour les bases, *l'acide qui est en plus forte proportion chasse l'autre. Exemple :* L'acide sulfhydrique gazeux, employé en assez *grande quantité,* chasse l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, tandis que l'acide carbonique, s'il est en assez grande proportion, chasse l'acide sulfhydrique qui se forme à mesure qu'il arrive dans une dissolution aqueuse de sulfure de potassium ou de sodium. On trouve ici l'influence des masses dont j'ai parlé à la page 7.

Le véhicule dans lequel sont dissous les sels exerce une grande influence sur la faculté décomposante des acides : ainsi le carbonate de potasse *dissous dans l'eau* est instantanément décomposé par l'acide acétique qui en expulse l'acide carbonique, tandis que l'acétate de potasse *dissous dans l'alcool* est décomposé par l'acide carbonique, qui met l'acide acétique à nu; ici la décomposition est due à ce que le carbonate de potasse formé est insoluble dans l'alcool.

L'acide *sulfurique hydraté,* à la température *ordinaire* ou à une température peu élevée, lors même qu'il est employé en petite quantité, décompose en totalité ou en partie tous les *oxysels,* excepté les sulfates. Si l'acide était *anhydre,* il arriverait qu'en agissant sur certains sels également anhydres, il se combinerait avec eux sans les décomposer (Rose).

Sels haloïdes. Les sulfures, les séléniures, les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures et les cyanures, sont également décomposés par plusieurs acides; les produits sont trop différents pour pouvoir être décrits d'une manière générale.

Presque tous les sels insolubles dans l'eau peuvent se dissoudre dans les acides azotique, chlorhydrique, etc.; cependant, dans beaucoup de cas, la dissolution ne s'opère que parce qu'il y a décomposition du sel. Je citerai deux exemples pour éclaircir ce fait : le carbonate de chaux ne se dissout dans l'acide azotique qu'après avoir été décomposé et

transformé en azotate de chaux soluble; le phosphate de chaux se dissout dans l'acide azotique sans avoir été décomposé.

Action des métaux sur les sels qui ont été desséchés. Cette action est trop variée pour pouvoir être détaillée dans les généralités. Si le métal et le sel appartiennent à l'une des six dernières classes, et que le sel soit en dissolution, il arrive souvent qu'il est décomposé, par exemple lorsque le métal dont on se sert n'a pas beaucoup de cohésion, et qu'il a plus d'affinité pour l'oxygène et pour l'acide que n'en a celui qui entre dans la composition du sel : alors le métal de la dissolution est précipité, et le métal précipitant fournit avec l'oxygène et avec l'acide un nouveau sel métallique. Tantôt le métal précipité se dépose seul sous forme d'une poudre terne ou de cristaux brillants; tantôt il s'unit au métal précipitant, et produit quelquefois des cristallisations métalliques plus ou moins belles; tantôt enfin il se combine avec l'hydrogène de l'eau de la dissolution ou avec l'oxygène de l'acide. Je reviendrai sur ces divers phénomènes en faisant l'histoire particulière des sels.

Il arrive aussi que lorsqu'un métal qui n'a pas la propriété de décomposer une dissolution métallique est mis en contact avec un autre métal, il se produit une petite pile qui décompose de suite le sel et en précipite le métal.

Action des oxydes métalliques ou des bases.—Oxysels. Ces sels peuvent être décomposés par certains oxydes à des températures variables; tantôt l'oxyde décomposant s'empare en totalité de l'acide, et il en résulte un nouveau sel : alors l'oxyde ou la base du sel décomposé se précipite ou reste en dissolution, ou se volatilise.

Exemples : 1° Le sulfate de bioxyde de cuivre est décomposé par la potasse ou la soude (protoxydes de potassium ou de sodium hydratés); le bioxyde de cuivre est précipité, et il reste en dissolution du sulfate de potasse ou de soude; 2° le sulfate de potasse est décomposé par l'eau de baryte; il se précipite du sulfate de baryte très-insoluble, et la potasse reste en dissolution ; 3° le sulfate ou l'azotate d'ammoniaque sont décomposés par la potasse, avec production de sulfate ou d'azotate de potasse, et dégagement de gaz ammoniac.

Quelquefois la base décomposante ne sépare qu'une partie de la base du sel, et il se forme un *sel double* ou à double oxyde (1) : ainsi, quand

(1) Voyez, pour les sels doubles qui peuvent être obtenus par voie sèche, le mémoire de M. Berthier, dans le cahier de juillet 1828 des *Annales de chimie et de physique.*

on verse de l'ammoniaque dans du sulfate de magnésie, on ne précipite qu'une partie de la magnésie, et il s'est formé du sulfate ammoniaco-magnésien *soluble*. Il est des cas où l'oxyde décomposant dissout la totalité de la base du sel, et donne alors naissance à un sel double; le sulfate d'alumine traité par la potasse laisse d'abord précipiter l'alumine, qu'un excès de potasse redissout pour former du sulfate d'alumine et de potasse.

Il n'existe pas un seul oxyde qui décompose tous les sels; mais les *protoxydes de potassium et de sodium hydratés* (potasse et soude) peuvent décomposer tous ceux des six dernières classes, et la plupart de ceux de la première.

Presque tous les sels *haloïdes* sont également décomposés par ces oxydes qui cèdent leur oxygène au métal du sel, tandis que le corps *halogène* (chlore, brome, etc.) s'unit au métal de l'oxyde décomposant : ainsi, en versant de la potasse dans une dissolution de bichlorure de mercure, l'oxygène de la potasse forme, avec le mercure, du bioxyde de mercure qui se précipite et du chlorure de potassium soluble.

Action de l'ammoniaque sur les sels. L'ammoniaque décompose en totalité ou en partie les *oxysels* formés par les métaux des six dernières classes; elle s'empare de l'acide avec lequel elle forme un sel soluble, tandis que l'oxyde métallique est précipité; souvent cet oxyde est redissous par un excès d'ammoniaque, et il se produit alors, le plus ordinairement, un sel double soluble; quelquefois aussi on obtient un sel double insoluble. La plupart des sels *haloïdes* sont également décomposés par l'ammoniaque.

Cependant, lorsque les sels et l'ammoniaque sont secs, ils peuvent se combiner et former des composés dans lesquels l'ammoniaque remplit les mêmes fonctions qu'une quantité d'eau qui lui serait équivalente (Rose).

Action des sels solubles les uns sur les autres par la voie humide. Toutes les fois qu'on met ensemble deux sels dissous, et que ces sels renferment les éléments capables de donner naissance à un sel soluble et à un sel insoluble, ou bien à deux sels insolubles, leur décomposition a nécessairement lieu, à moins qu'il ne puisse se former un sel double. Cette loi, dont on doit la découverte à Berthollet, est de la plus haute importance; l'art de formuler peut en tirer de grands avantages : ainsi l'on se gardera bien de prescrire ensemble de l'*azotate de baryte* et un *sulfate* soluble, par exemple celui de *soude*, car les deux sels seraient décomposés et

transformés en *sulfate de baryte* insoluble, et en *azotate* de soude soluble.

$$\underbrace{NaO, SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}}, \underbrace{BaO, AzO^5}_{\text{Azotate de baryte.}} = \underbrace{BaO, SO^3}_{\text{Sulfate de baryte.}}, \underbrace{NaO, AzO^5}_{\text{Azotate de soude.}}$$

La même décomposition aurait lieu si l'on prescrivait à la fois l'*acétate de plomb* (sel de saturne) et un sulfate soluble, car il se formerait du sulfate de plomb insoluble et un acétate soluble de la base du sulfate, ou bien l'azotate d'*argent* et un *chlorure* soluble, par exemple celui de *potassium* : on obtiendrait, dans ce dernier cas, du chlorure d'argent insoluble et de l'azotate de potasse soluble; évidemment l'oxygène de l'oxyde d'argent se serait porté sur le potassium du chlorure de ce métal.

Si les deux sels *solubles* que l'on a mêlés ne sont pas de nature à pouvoir donner un sel *soluble* et un sel *insoluble*, la dissolution n'est pas troublée; il peut même arriver qu'il n'y ait aucune décomposition. Si l'on évapore la liqueur, il se forme des cristaux, ou il se dépose un précipité; et si on continue à évaporer, on obtient encore des cristaux qui peuvent être d'une autre nature que les premiers: la même chose a lieu si on pousse encore plus loin l'évaporation. Dans ces cas, les deux sels peuvent finir par se décomposer : ainsi, par exemple, que l'on mêle parties égales de *sulfate de potasse* et de chlorure de *magnésium* en dissolution, la liqueur ne se trouble pas; si l'on fait évaporer, il se déposera d'abord des cristaux de sulfate de potasse; en continuant l'évaporation, on obtiendra du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, et du sulfate de potasse et de magnésie; enfin, si l'on continue à faire évaporer, il se formera du chlorure de potassium et du sulfate de magnésie, et l'eau mère contiendra un peu de chacun de ces sels. Ce fait et une multitude d'autres que je passe sous silence me permettent d'affirmer que les phénomènes que présentent les deux sels solubles, dans ce cas particulier, varient suivant la température, la concentration de la liqueur, les proportions dans lesquelles les sels sont mêlés, et l'action qu'ils exercent les uns sur les autres. Dès lors on peut conclure que *toutes les fois que deux sels solubles* sont mis en contact, et que de l'échange réciproque de leurs bases et de leurs acides il peut en résulter *un sel moins soluble que les deux préexistants, une double décomposition s'effectue.*

Je ne saurais assez insister sur l'importance de cette loi : on voit que lorsqu'il existe dans une dissolution à la fois des acides et des bases,

il est presque toujours impossible de décider de quelle manière ils sont combinés. Supposons qu'il soit démontré par l'analyse qu'elle renferme autant d'acides sulfurique et chlorhydrique qu'il en faut pour saturer la soude et la magnésie qu'elle contient, les sels dissous sont-ils composés de *chlorure de sodium* et de *sulfate de magnésie*, ou bien de *chlorure de magnésium* et de *sulfate de soude*, ou bien enfin de *chlorures de sodium* et *de magnésium*, et de *sulfates de soude et de magnésie?* Cherchera-t-on à résoudre le problème en faisant cristalliser les sels, et en déterminant l'ordre dans lequel ils se déposent successivement? Mais cet ordre est déterminé uniquement par la moindre solubilité dans les circonstances de température à laquelle on opère, et l'on peut admettre que le sel le moins soluble se forme au moment même où il cristallise. On prouve cette assertion en faisant évaporer la dissolution dont il s'agit à 0° et au-dessus de 15° : dans le premier cas, il se dépose du *sulfate de soude*, et il reste dans la liqueur du *chlorure de magnésium* beaucoup plus soluble à cette température; dans le second cas, presque la totalité du *chlorure de sodium* se dépose, et il reste dans la liqueur du *sulfate de magnésie* mélangé d'une petite quantité de *chlorure de sodium.* On prévoit déjà l'embarras que doivent éprouver les chimistes, à raison de ces faits, lorsqu'ils se livrent à l'analyse d'une eau minérale.

Action des sels solubles sur les sels insolubles. Toutes les fois qu'un sel soluble et un sel insoluble renferment les éléments propres à donner naissance à deux sels insolubles, la décomposition est forcée.

Tous les sels insolubles récemment précipités, ou réduits en poudre impalpable, sont *en partie* décomposés par les *bicarbonates* ou les carbonates de potasse ou de soude dissous dans l'eau, et employés en excès, pourvu qu'on fasse bouillir le mélange pendant une heure : ainsi le *sulfate de baryte*, sel très-insoluble, sera décomposé par le *carbonate de potasse*, et il en résultera du carbonate de baryte insoluble et du sulfate de potasse soluble; mais on ne pourra jamais décomposer la *totalité* du sulfate de baryte employé.

Action des sels les uns sur les autres par la voie sèche. Lorsque deux sels de genres différents et de bases différentes sont exposés à une chaleur insuffisante pour décomposer leur acide ou leur base, *il y aura décomposition*, si l'acide de l'un peut former avec la base de l'autre un sel *plus volatil* ou *plus fusible* que ceux qui existent : ainsi, par exemple, le chlorhydrate d'ammoniaque et le carbonate de chaux se transforment, à une température élevée, en carbonate d'ammoniaque volatil, et en chlorure de calcium fixe. Cette décomposition est d'autant plus remar-

quable, qu'en opérant à froid avec deux dissolutions de carbonate d'ammoniaque et de chlorure de calcium, on eût obtenu du carbonate de chaux et du chlorhydrate d'ammoniaque, c'est-à-dire un résultat inverse du précédent; dans ce dernier cas, la décomposition eût été surtout déterminée par l'insolubilité du carbonate de chaux.

Comme exemple de décomposition, en cas de grande différence de fusibilité, je citerai le chlorure de calcium et le sulfate de baryte, lesquels, étant chauffés au rouge, donnent du sulfate de chaux et du chlorure de baryum *plus fusible* que le chlorure de calcium.

Composition. J'ai dit, à la p. 298, quelles sont les lois qui président à la constitution des sels; j'ai démontré, en outre, qu'il existe un rapport simple entre l'oxygène de l'acide et celui de la base, rapport qui est invariable dans un même genre de sel : ainsi il est de 3 : 1 dans les sulfates neutres, de 5 : 1 dans les azotates, les chlorates, etc.

Ces données ont conduit Berzelius à formuler la loi suivante : *deux corps oxydés se combinent toujours l'un avec l'autre dans des proportions telles, que la quantité d'oxygène contenue dans l'un soit un* multiple *par un nombre entier* (on considère 1 $1/2$ comme un nombre entier) *de celle qui se trouve dans l'autre corps oxydé.* L'application de cette loi à la composition des *oxysels* n'a pas tardé à faire voir que les acides qui, dans leurs combinaisons *neutres,* contiennent trois fois autant d'oxygène que la base, comme les sulfates, *prennent rarement deux fois, et ne prennent jamais quatre fois* autant de base qu'il y en a dans le sel neutre : au contraire, les acides qui renferment deux ou quatre fois autant d'oxygène que la base qui les *neutralise ne se combinent pas,* dans les sels basiques, avec *une fois et demie ou trois fois* autant de base que le sel neutre, mais avec *deux, quatre* ou *huit fois* autant.

Les détails dans lesquels je viens d'entrer rendent parfaitement raison d'un fait important relatif au mélange de deux sels neutres. *Lorsqu'on mêle deux sels neutres dissous dans l'eau, ils conservent leur neutralité, même quand ils se décomposent;* en effet, il résulte de ce qui précède qu'un acide a pour toutes les bases la même capacité de saturation, ou, ce qui revient au même, *que les quantités de différentes bases qui saturent un poids donné d'un même acide doivent toujours contenir la même proportion d'oxygène.*

Cette loi, découverte par Wenzel en 1777, peut être démontrée par les deux faits suivants : 1° pour saturer par différentes bases une quantité d'acide sulfurique *constante* et représentée par 500, c'est-à-dire pour former des sels *neutres* avec cette proportion d'acide, il faut employer les *quantités* ci-après des bases suivantes :

350,0 de	protoxyde	de calcium (chaux).
251,3 de	id.	de magnésium (magnésie).
387,2 de	id.	de sodium (soude).
590,0 de	id.	de potassium (potasse).
958,0 de	id.	de baryum (baryte).
1394,5 de	id.	de plomb.

D'un autre côté, si l'on cherche à connaître la quantité des divers acides nécessaire pour saturer, c'est-à-dire pour former un sel neutre avec 350 de chaux, 251,3 de magnésie, 387,2 de soude, etc., on voit qu'il faudra employer

675,0 d'acide azotique.	275,0 d'acide carbonique.
400,0 d'acide sulfureux.	943,2 d'acide chlorique.
500,0 d'acide sulfurique.	1143,2 d'acide perchlorique.
900,0 d'acide hyposulfurique.	

Ne voit-on pas, à la simple inspection de ces tableaux, que si l'on décompose du sulfate de soude *neutre* par de l'azotate de *baryte également neutre*, on devra nécessairement obtenir du sulfate de baryte insoluble *neutre* et de l'azotate de soude soluble, également *neutre*. En effet,

Acide sulfurique.	= 500,0	Sel neutre.
Soude.	= 387,2	
Acide azotique.	= 675,0	Sel neutre.
Baryte.	= 958,0	

Par suite de la double décomposition, on obtient

Acide sulfurique.	= 500,0	Sel neutre.
Baryte.	= 958,0	
Acide azotique.	= 675,0	Sel neutre.
Soude.	= 387,2	

En d'autres termes, on peut dire que les quantités d'acides propres à neutraliser le même poids d'une base neutralisent également le même poids de toute autre base. Admettons, ce qui est réel, que 100 parties d'acide sulfurique exigent, pour former du sulfate *neutre* de potasse, 118 de protoxyde de potassium, dans lesquels il entre 20 p. d'oxygène (118 de ce protoxyde contiennent en effet 98 de potassium et 20 d'oxygène), 100 p. d'acide sulfurique de tout autre sulfate neutre satureront une quantité de base dans laquelle il y aura 20 parties d'oxygène. L'ex-

périence prouve, d'un autre côté, que dans l'*azotate neutre de baryte* 100 parties d'acide azotique sont combinées avec une quantité de baryte qui contient 14,81 p. d'oxygène, et qu'il en est de même de tous les autres azotates neutres. Si on vient à mêler ces deux sels en proportions convenables, il se formera du sulfate *neutre* de baryte insoluble, et de l'azotate *neutre* de potasse soluble, et il ne pourra pas ne pas se produire deux sels neutres. Voici quelles sont ces proportions :

218 de sulfate de potasse.	Acide 100 une proportion. Potasse 118 id.	118 de potasse contiennent 20 d'oxygène.
326,6 d'azotate de baryte.	Acide 135 une proportion. Baryte 191,6 id.	191,6 de baryte renferment 20 d'oxygène.

Les résultats sont :

291,6 de sulfate de baryte.	Acide 100 une proportion. Baryte 191,6 id.	191,6 de baryte renferment 20 d'oxygène.
253 d'azotate de potasse.	Acide 135 une proportion. Potasse 118 id.	118 de potasse contiennent 20 d'oxygène.

On voit qu'après la décomposition mutuelle des deux sels, l'oxyde contenu dans le sulfate de baryte contient 20 d'oxygène, comme dans le sulfate de potasse, ou que toujours les quantités d'oxygène renfermé dans les bases sont proportionnelles aux quantités des sels que l'on emploie, quelle que soit leur espèce, pourvu qu'ils soient au même degré de saturation.

Dès l'année 1792, Richter avait établi la loi suivante : *Pour les sels d'un même genre, il existe un rapport constant entre* la quantité d'acide *et la quantité d'oxygène de la base :* ainsi 500 d'acide sulfurique forment avec 490 p. de potassium et 100 d'oxygène du sulfate neutre de potasse, avec 858 p. de baryum et 100 d'oxygène du sulfate neutre de baryte, avec 287,2 de sodium et 100 d'oxygène du sulfate neutre de soude, etc. 675 parties d'acide azotique produisent avec 490 p. de potassium et 100 d'oxygène de l'azotate neutre de potasse, avec 858 de baryum et 100 d'oxygène de l'azotate neutre de baryte, avec 287,2 de sodium et 100 d'oxygène de l'azotate neutre de soude. On voit que la quantité d'oxygène est toujours égale à 100, soit pour 500 d'acide sulfurique, soit pour 675 d'acide azotique.

Il devait découler de ceci que *lorsqu'on plonge dans une dissolution d'un sel neutre* un métal *susceptible de précipiter tout le métal du sel, en formant un nouveau sel, celui-ci doit être neutre :* ainsi le sulfate d'ar-

gent *neutre* est complétement décomposé par une lame de cuivre, qui en précipite tout l'argent ; le sulfate de cuivre produit sera également *neutre*. En effet,

$$\frac{500}{\text{A. sulfurique.}}, \frac{100}{\text{Oxygène.}}, \frac{1350}{\text{Argent.}} \text{ forment } \frac{1950}{\text{Sulfate de protoxyde d'argent.}}$$

et d'un autre côté,

$$\underbrace{\frac{\text{A. sulfuriq.}}{500}, \frac{\text{Oxygène.}}{100}, \frac{\text{Argent.}}{1350}}_{\text{Sulfate de protoxyde d'argent.}}, \frac{\text{Cuivre.}}{395{,}6} = \frac{\text{Argent.}}{1350}, \frac{\text{Sulfate de bioxyde de cuivre.}}{\text{500 d'ac., 100 d'oxyg., 395,6 de cuivre.}}$$

On voit que le sulfate d'argent *neutre* contient pour 500 d'acide *cent* d'oxygène et 1350 de métal, tout comme le sulfate de bioxyde de cuivre renferme pour 500 d'acide *cent* d'oxygène et 395,6 de cuivre ; c'est exactement ce que dit la loi de Richter.

Préparation des sels. On connaît plusieurs procédés à l'aide desquels on peut obtenir des sels : 1° on met les oxydes en contact avec les acides, après les avoir réduits en poudre fine, ou mieux encore lorsqu'ils sont récemment précipités et à l'état d'hydrate ; la combinaison a lieu tantôt avec dégagement de calorique, tantôt sans aucun phénomène sensible ; dans certains cas, on ne peut l'opérer qu'en élevant un peu la température, mais le plus souvent elle se fait très-bien à froid : on peut se procurer tous les sels par ce procédé. 2° On les obtient aussi presque tous en substituant aux oxydes leurs carbonates : dans ce cas, il y a effervescence. 3° Presque tous les sels insolubles peuvent être préparés par la voie des doubles décompositions : ainsi le sulfate de baryte insoluble peut être obtenu au moyen du sulfate de potasse et de l'azotate de baryte, sels qui se décomposent mutuellement, parce qu'ils peuvent donner naissance à un sel soluble et à un sel insoluble. Il suffit, pour réussir dans la préparation de ces sels, de prendre une dissolution saline dont l'acide soit le même que celui du sel insoluble que l'on veut avoir, et de la verser dans une autre dissolution saline dont l'oxyde soit aussi le même que celui du sel insoluble que l'on cherche à obtenir, pourvu toutefois que les deux dissolutions puissent donner naissance à un sel soluble et à un sel insoluble : ainsi, dans l'exemple que j'ai choisi, pour avoir le *sulfate de baryte* insoluble, on emploie deux dissolutions, dont l'une renferme l'*acide sulfurique*, et l'autre la *baryte* ; si l'on voulait préparer du *phosphate de chaux* insoluble, on prendrait une dissolution de *phosphate de potasse ou de soude*, et une autre d'*azotate de chaux*, etc. En

général, il faut que les dissolutions salines soient dans un état convenable de concentration. 4° Plusieurs sels peuvent être obtenus en faisant agir les métaux sur les acides concentrés : il y a décomposition d'une partie de l'acide, oxydation du métal, et combinaison de l'oxyde avec l'acide non décomposé : *exemple,* acide sulfurique concentré et mercure ; il y a des cas où il faut élever la température ; d'autres, au contraire, où le sel se forme à froid. 5° On peut préparer un assez grand nombre de sels en mettant les métaux en contact avec les acides affaiblis : l'eau est décomposée, le métal oxydé se combine avec l'acide, et il se dégage du gaz hydrogène : *exemple,* le fer et l'acide sulfurique étendu d'eau. 6° Les sous-sels insolubles s'obtiennent en versant dans la dissolution du sel une certaine quantité de potasse, de soude ou d'ammoniaque, qui ne saturent qu'une partie de l'acide et en précipitent le sous-sel ; on les lave à grande eau. Il y a encore quelques autres procédés dont j'omets de parler, parce qu'ils sont particuliers à certaines espèces de sels. Les *sels doubles* s'obtiennent : 1° en mêlant les sels simples qui les composent : ainsi le sulfate ammoniaco-magnésien se produit lorsqu'on mêle du sulfate d'ammoniaque avec du sulfate de magnésie ; 2° en ajoutant à l'un des sels simples qui entrent dans la composition du sel double la base qui lui manque : ainsi le même sel double peut être obtenu en versant de l'ammoniaque dans une dissolution de sulfate de magnésie.

Purification des sels.—A. *Sels solubles et cristallisables.* Ordinairement on purifie ces sels par des cristallisations successives ; mais il arrive souvent qu'ils retiennent une si grande quantité d'eau mère, qu'il faut, pour les dépouiller entièrement des matières étrangères, recourir à de nombreuses évaporations et cristallisations. Gay-Lussac propose d'employer le procédé suivant, applicable à un très-grand nombre de sels, mais surtout au *carbonate de soude.* On fait dissoudre à chaud le sel cristallisé et impur ; pendant que le liquide se refroidit, on l'agite sans cesse avec une spatule, pour en troubler la cristallisation et n'obtenir que des cristaux arénacés ; on peut accélérer le refroidissement en tenant plongé dans l'eau froide le vase qui contient la dissolution saline. Il arrive quelquefois que, quoique très-refroidie, la dissolution ne cristallise pas, et que tout à coup la cristallisation se détermine : c'est dans ce moment surtout qu'il importe d'agiter très-rapidement pour empêcher l'agglomération des cristaux. On peut prévenir ce long retard de cristallisation en projetant dans la dissolution une pincée de cristaux, au moment où elle commence à être sursaturée ; on remplit de ces cristaux un entonnoir, dans le bec duquel on aura mis un peu d'étoupe ou de coton pour les retenir ; on les laisse d'abord égoutter, puis on les arrose avec de

petites quantités d'eau distillée, attendant pour chaque nouvel arrosage que le précédent se soit écoulé; lorsque les réactifs propres à découvrir les sels qui accompagnent ordinairement celui que l'on cherche à obtenir ne décèlent plus de traces de ces sels étrangers, on cesse les lavages. L'eau mère et les eaux de lavage peuvent être évaporées et traitées comme il vient d'être dit. L'efficacité de ce procédé est fondée sur l'extrême facilité avec laquelle se laissent pénétrer par l'eau et bien laver les cristaux sableux, tels qu'ils sont obtenus par une cristallisation troublée (*Annales de chimie,* février 1834).

B. *Sels insolubles.* On doit les laver à grande eau et à plusieurs reprises, jusqu'à ce que les liquides décantés et filtrés ne se troublent plus par les réactifs propres à déceler les sels solubles qu'ils doivent contenir.

Après avoir examiné l'action des divers agents étudiés jusqu'ici sur les sels en général, je dois faire connaître la marche que je me propose de suivre dans leur histoire particulière. On a remarqué depuis longtemps que les sels formés par un même acide jouissent d'un certain nombre de propriétés communes, et peuvent former un groupe plus ou moins naturel auquel on a donné le nom de *genre*. Je vais exposer succinctement les caractères de chacun de ces groupes avant de parler des sels en particulier.

CARACTÈRES DU GENRE HYPOSULFITE.

Les hyposulfites sont décomposés par le *feu ;* ceux de la première classe sont transformés en sulfates et en sulfures. Ils sont tous solubles dans l'*eau,* excepté ceux d'argent et de plomb; ceux-ci se dissolvent dans l'acide sulfureux. L'*air* ne les transforme pas en sulfates. *Ils sont décomposés par les acides* susceptibles de décomposer les sulfites; il se dégage du gaz *acide sulfureux,* il se dépose du *soufre,* et il se forme un nouveau sel.

Les hyposulfites de la première classe cristallisent; ceux de la troisième et quelques-uns de ceux de la deuxième se détruisent quand on les concentre, et donnent un équivalent de sulfure et un équivalent d'hyposulfate monosulfuré, comme l'exprime l'équation suivante :

$$\underset{\text{Hyposulfite.}}{\underline{2\,MO, S^2O^2}} = \underset{\text{Sulfure.}}{\underline{MS}}, \underset{\text{Hyposulfate monosulfuré.}}{\underline{MO, S^3O^5}}$$

Mais l'hyposulfate *monosulfuré,* étant peu stable, se détruit aussitôt

après sa formation, et fournit du soufre, de l'acide sulfureux et du sulfate.

L'iode est absorbé par les hyposulfites, sans changement de l'état de neutralité des liqueurs; il ne se dégage pas d'acide sulfureux, et il ne se dépose pas de soufre, mais il se forme de l'acide hyposulfurique bisulfuré et un iodure métallique.

$$\underbrace{2\,MO,\,S^2\,O^2}_{\text{Hyposulfite.}},\ \underbrace{I}_{\text{Iode.}} = \underbrace{MI}_{\text{Iodure.}},\ \underbrace{MO,\,S^4\,O^5}_{\text{Hyposulfate bisulfuré.}}$$

Le *chlore*, l'acide *azotique* très-concentré, et les *hypochlorites*, font passer à l'état d'acide sulfurique tout le soufre des hyposulfites.

Les hyposulfites précipitent l'azotate d'argent en *blanc* (hyposulfite d'argent); bientôt après ce précipité devient *noir*, parce qu'il se forme du sulfure d'argent.

$$\underbrace{AgO,\,Az\,O^5}_{\text{Azotate d'arg.}},\ \underbrace{MO,\,S^2\,O^2}_{\text{Hyposulfite.}} = \underbrace{MO,\,SO^3}_{\text{Sulfate de la base de l'hyposulf.}},\ \underbrace{Ag\,S}_{\text{Sulf. d'arg.}},\ \underbrace{Az\,O^5}_{\text{A. azotiq.}}$$

Composition. Ils sont formés d'un équivalent d'oxyde et d'un d'acide hyposulfureux $= MO,\,S^2\,O^2$.

Préparation. On obtient ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque, en faisant bouillir les sulfites simples avec de l'eau et du soufre divisé; ou bien, comme pour les sulfites simples, en faisant arriver le gaz acide sulfureux dans ces bases dissoutes et mêlées avec du soufre. On prépare ceux de baryte et de strontiane en mettant les sulfures de baryum et de strontium dans l'eau. Enfin ceux de zinc et de fer sont le résultat de l'action directe de l'acide sulfureux sur les métaux.

CARACTÈRES DES GENRES DE LA SÉRIE THIONIQUE.

Ces genres sont les hyposulfates, les hyposulfates monosulfurés, bisulfurés et trisulfurés.

Hyposulfates (dithionates) $= MO,\,S^2\,O^5$. Ils sont tous solubles dans l'eau et en général facilement cristallisables; mêlés avec l'acide sulfurique, ils ne donnent de l'acide *sulfureux* qu'autant que le mélange s'échauffe de lui-même, ou qu'on l'expose à l'action de la chaleur; il ne se *précipite point de soufre,* mais il se forme de l'acide sulfurique

$$S^2\,O^5 = SO^2,\ SO^3.$$

Ils laissent dégager beaucoup d'acide sulfureux à une température élevée, et sont convertis en sulfates neutres. Ils ne sont pas précipités par les *sels de baryte*. Le *chlore* ne les altère pas.

Composition. Dans les hyposulfates neutres, la quantité d'oxygène de l'oxyde est à celle de l'acide comme 1 : 5.

Hyposulfates monosulfurés (trithionates) = $MO, S^3 O^5$. *Hyposulfates bisulfurés (tétrathionates)* = $MO, S^4 O^5$. *Hyposulfates trisulfurés (pentathionates)* = $MO, S^5 O^5$. Ces sels ne sont pas faciles à caractériser, et l'on ne peut les reconnaître d'une manière certaine qu'en les soumettant à l'analyse. On peut dire toutefois qu'étant traités par l'acide sulfurique, surtout à l'aide d'une légère chaleur, ils fournissent de l'acide *sulfureux* et un dépôt de *soufre* plus ou moins abondant, ce qui les distingue des sulfites, des hyposulfites et des sulfates.

CARACTÈRES DU GENRE SULFITE.

Tous les sulfites sont décomposés par le *feu ;* ceux des métaux de la première classe, et quelques-uns des métaux de la deuxième, donnent un sulfate et un sulfure.

$$\underset{\text{Sulfite.}}{\underline{4\,KO,\,SO^2}} = \underset{\text{Sulfate.}}{\underline{3\,KO,\,SO^3}},\ \underset{\text{Sulfure.}}{\underline{KS}}$$

Les sulfites des cinq dernières classes laissent dégager le gaz sulfureux, et il reste l'oxyde ou le métal réduit. Les sulfites exposés à l'*air* en attirent l'oxygène, et passent à l'état de sulfates d'autant plus promptement, toutes choses égales d'ailleurs, qu'ils sont plus solubles dans l'eau et plus divisés. L'acide azotique concentré et bouillant transforme tous les sulfites en sulfates. Le chlore change aussi en sulfates ceux qui sont solubles.

$$\underset{\text{Sulfite.}}{\underline{KO,\,SO^2}},\ \underset{\text{Chlore.}}{\underline{Cl}},\ \underset{\text{Eau.}}{\underline{HO}} = \underset{\text{Sulfate.}}{\underline{KO,\,SO^3}},\ \underset{\text{A. chlorhydrique.}}{\underline{HCl}}$$

Il n'y a guère que les sulfites de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui soient très-solubles dans l'*eau*. Plusieurs sulfites peuvent se combiner avec le soufre très-divisé, et donner naissance à des hyposulfites.

Les *sulfites sont décomposés avec effervescence par l'acide sulfurique, et il se dégage du gaz acide sulfureux, dont l'odeur est caractéristique, sans dépôt de soufre.*

Composition. L'acide des sulfites renferme deux fois autant d'oxygène que l'oxyde qui entre dans leur composition.

Préparation. On obtient les sulfites insolubles par le troisième procédé, c'est-à-dire par la voie des doubles décompositions (p. 317). On prépare ceux qui sont solubles avec la base simple ou carbonatée et le gaz acide sulfureux ; pour cela, on dégage ce gaz à l'aide du charbon et de l'acide sulfurique, dans l'appareil déjà décrit (voy. *Préparation de l'acide sulfureux*, p. 138) ; on le fait arriver dans des flacons tubulés contenant de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque liquide, etc.; on suspend l'opération lorsque la saturation de ces bases est complète. On parvient presque toujours à obtenir, par ce procédé, des sulfites cristallisés ; s'ils sont avec excès d'acide, on les sature par une quantité convenable d'alcali.

CARACTÈRES DU GENRE SULFATE.

Soumis à l'action du *calorique*, les sulfates se comportent de différentes manières : celui de magnésie et ceux de la première classe ne se décomposent pas ; les autres se décomposent, fournissent de l'oxygène, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre, et laissent pour résidu l'oxyde, le métal, ou un oxyde plus oxydé.

Le *carbone* enlève l'oxygène à l'acide de tous les sulfates, et quelquefois aux oxydes ; les produits de cette réaction varient en raison de la température : ainsi tantôt il se formera de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, et le métal sera mis à nu ; tantôt il ne se produira que de l'oxyde de carbone, point ou peu d'acide sulfureux, et un sulfure métallique. La transformation des sulfates de baryte, de strontiane, de chaux, de potasse et de soude en protosulfures métalliques par le charbon, a été mise hors de doute par M. Berthier, en chauffant ces sels mêlés de charbon dans un creuset brasqué *à la température d'un essai de fer* (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXII). A une température moins élevée, par exemple au rouge-cerise, le charbon transforme ces sulfates, d'après Gay-Lussac, en protosulfures et en persulfures métalliques et en oxydes. C'est à cette réaction qu'est liée l'histoire des pyrophores, matières qui ne sont que le produit de la calcination de 28 à 30 parties de sulfate de potasse ou de *quelques autres sulfates*, avec 15 parties à peu près de noir de fumée, et qui s'enflamment dès qu'elles ont le contact de l'air. Ce pyrophore est du polysulfure de potassium mêlé de potasse anhydre et de charbon ; la température s'élève considérablement dès que l'air frappe sur lui, tant par

suite de l'absorption de l'oxygène par le polysulfure qui passe à l'état de sulfate, que par celle de la vapeur aqueuse et par la potasse qui tend à s'hydrater; le charbon lui-même, léger, poreux, condense l'air et s'enflamme en donnant de l'acide carbonique. Le pyrophore de Homberg, composé de polysulfure de potassium, de potasse anhydre, d'alumine et de charbon, est le résultat de la calcination de 75 grammes d'alun de potasse desséché et de 4 grammes de noir de fumée ou d'un excès de sucre, d'amidon, etc. Il est beaucoup moins combustible que le précédent.

L'*hydrogène* décompose également les sulfates, et fournit des produits analogues aux précédents, c'est-à-dire un mélange de sulfure métallique et d'oxyde, ou un sulfure métallique, ou un mélange de sulfure et de métal, ou le métal, ou enfin un mélange de métal, d'oxyde et de sulfure (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XXVII).

Tous les sulfates sont solubles dans l'*eau*, excepté ceux de baryte, d'étain, d'antimoine, de plomb, de mercure et de bismuth, qui sont insolubles, et ceux de strontiane, de chaux, d'yttria, de zircone, de bioxyde de cérium et d'argent, qui sont peu solubles. Ils sont tous insolubles dans l'alcool.

Tous les sulfates sensiblement solubles sont troublés par un sel soluble de baryte dissous dans l'eau; le précipité est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique pur. Aucun sulfate ne cède complétement l'acide sulfurique, à la température ordinaire, à d'autres *acides* employés en petite quantité, excepté le sulfate d'argent, qui est décomposé par l'acide chlorhydrique. Les acides phosphorique et borique solides peuvent, au contraire, les décomposer tous à une chaleur rouge, et former des phosphates et des borates. L'acide sulfurique ne décompose aucun sulfate, tandis qu'il décompose les autres sels.

Composition. L'acide des sulfates neutres contient trois fois autant d'oxygène que l'oxyde qu'il sature.

Préparation. On obtient tous les sulfates insolubles par le troisième procédé (voy. p. 317).

La plupart des *sulfates* solubles peuvent être transformés en soussulfates insolubles au moyen de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque; il s'agit, pour les obtenir, de ne pas ajouter assez d'alcali pour enlever tout l'acide à l'oxyde.

CARACTÈRES DU GENRE SÉLÉNITE.

Les sélénites sont décomposés à une température rouge, par le charbon, qui s'empare de l'oxygène de l'acide pour former du gaz oxyde de

carbone ou de l'acide carbonique; le sélénium mis à nu se sublime en partie, tandis qu'une autre portion reste unie avec l'oxyde métallique ou avec le métal provenant de la décomposition de cet oxyde. Les sélénites neutres, excepté ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont insolubles ou peu solubles dans l'*eau*. Les *bisélénites* et les *quadrisélénites* sont tous solubles. Si les sélénites neutres sont rendus acides par l'acide sulfurique, et qu'on les mêle avec du sulfite d'ammoniaque, il se précipite du sélénium. Ils n'ont point d'usages.

Composition. Dans les sélénites neutres, l'acide contient deux fois autant d'oxygène que l'oxyde; dans les *bisélénites*, l'acide renferme quatre fois autant d'oxygène que l'oxyde; enfin dans les *quadrisélénites*, l'acide paraît contenir huit fois autant d'oxygène que l'oxyde.

Préparation. On obtient les sélénites par le premier procédé (voyez p. 317).

CARACTÈRES DU GENRE SÉLÉNIATE.

Les séléniates de potasse, de soude, de cuivre, etc., sont solubles; ceux de baryte, de plomb, etc., sont insolubles.

Les *séléniates* solubles sont transformés par l'azotate de plomb en séléniate de plomb insoluble; celui-ci *bien lavé* et traité par l'acide sulfhydrique fournit l'acide sélénique, facile à reconnaître (voy. p. 151).

Composition. Dans les séléniates, l'oxygène de la base est à celui de l'acide comme **1 : 3.**

CARACTÈRES DU GENRE BORATE.

Soumis à l'action d'une chaleur rouge, la majeure partie des borates fondent et se vitrifient sans se décomposer; si on les chauffe jusqu'au rouge blanc pendant longtemps, ils peuvent perdre l'acide borique, qui se volatilise; il en est un certain nombre dont l'oxyde se décompose: tels sont ceux de la septième classe, et ceux d'argent et de mercure. A une température rouge, les borates ne sont décomposés que par les acides fixes; tel est l'acide phosphorique. Les borates de potasse, de soude, d'ammoniaque et de lithine, sont les seuls qui soient solubles dans l'*eau*.

Tous les *acides* précédemment étudiés, excepté les acides faibles, *décomposent les borates à la température de l'ébullition :* l'acide employé s'empare de l'oxyde du borate, et l'acide borique est mis à nu; si le borate est soluble dans l'eau, on verse l'acide décomposant sur la dissolution, et l'on obtient des écailles d'acide borique; si le borate est peu soluble, on le réduit en poudre et on le traite par l'acide

étendu d'eau. Tout borate chauffé avec du fluorure de calcium et de l'acide sulfurique concentré donne du gaz acide fluoborique, facile à reconnaître (voy. p. 223).

Composition. Dans les borates, la quantité d'oxygène de l'oxyde est à la quantité d'oxygène de l'acide comme 1 : 3.

Préparation. On obtient les borates, excepté ceux de soude, de potasse, d'ammoniaque et de lithine, par le troisième procédé (voy. p. 317). On verse dans une dissolution de borate de soude (le plus commun des borates solubles) la dissolution saline dont on veut séparer l'oxyde; il se produit un borate insoluble. Si l'on employait le borate de soude du commerce (borax), le précipité serait mêlé de beaucoup d'oxyde qui aurait été séparé par la soude libre.

CARACTÈRES DU GENRE SILICATE.

Il existe des silicates, des bisilicates, des trisilicates, des quadrisilicates et des sexsilicates; on connaît aussi des silicates bibasiques, tribasiques, quadribasiques et sexbasiques. Ces sels sont tellement abondants dans la nature, qu'ils forment à eux seuls la moitié au moins des minéraux connus.

Les silicates et les bisilicates sont pour la plupart fusibles à une température élevée; ceux dont l'oxyde est fusible, comme ceux de plomb, de bismuth, de potasse et de soude, fondent beaucoup plus facilement que ceux dont l'oxyde est peu ou moins fusible : ainsi les silicates d'alumine et de magnésie ne font que s'agglutiner, même lorsqu'on les soumet à l'action du chalumeau de Brook. Les tri, quadri et sexsilicates, ainsi que les silicates basiques, ont déjà moins de tendance à fondre que les silicates et les bisilicates. Les silicates à plusieurs bases sont en général fusibles.

Parmi les silicates, il n'y a guère que ceux de potasse et de soude basiques qui se dissolvent dans l'eau; plus les silicates sont acides, moins ils se dissolvent dans ce liquide. Les silicates à plusieurs bases sont un peu solubles; ainsi le verre ordinaire, composé de silicate de soude et de silicate de chaux, cède une portion de silicate de soude à l'eau bouillante.

Les *acides*, même l'acide carbonique, *décomposent les silicates solubles*, s'emparent de la base, et précipitent l'acide silicique sous forme de gelée qui s'agrége en une poudre blanche insoluble. Ceux qui sont *insolubles* peuvent être transformés en silicates *solubles*, en les faisant fondre dans un creuset de platine, avec trois ou quatre fois leur poids de carbonate

de soude : alors ils sont décomposés par les acides, qui en précipitent l'acide silicique gélatineux. Les silicates insolubles ne sont attaqués que par les acides forts et concentrés et à l'aide de la chaleur. L'acide fluorhydrique décompose tous les silicates et forme des fluorures doubles de silicium et du métal qui faisait la base du silicate ; évidemment l'oxygène de l'acide silicique et de l'oxyde s'unit à l'hydrogène de l'acide pour former de l'eau. Tous les silicates chauffés dans un vase de plomb ou de platine, avec du fluorure de calcium, donnent du gaz acide fluosilicique, facile à reconnaître (voy. p. 224).

Composition. Dans les silicates neutres, l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 3 : 1.

Préparation. On obtient plusieurs silicates en faisant fondre un mélange d'acide silicique et de la base ; on en prépare d'autres par la voie des doubles décompositions.

CARACTÈRES COMMUNS AUX CARBONATES, AUX SESQUI-CARBONATES, ET AUX BICARBONATES.

Les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, acétique, etc., faibles, les décomposent avec effervescence *et sans vapeur;* il se dégage du gaz acide carbonique incolore et presque inodore (1) (voy. *Acide carbonique,* p. 160).

CARACTÈRES DU GENRE CARBONATE.

1° Tous les carbonates sont décomposés par la chaleur, excepté celui d'ammoniaque, qui est volatil, et ceux de potasse, de soude et de lithine, dont on peut opérer la décomposition à l'aide de cet agent et de la vapeur d'eau : les produits que l'on obtient sont le gaz acide carbonique, le métal ou l'oxyde métallique, ou bien cet oxyde, du gaz oxyde de carbone et de l'oxygène. Les carbonates *fixes,* même quand ils sont indécomposables par le feu, sont décomposés à une température élevée par le carbone, le bore, le phosphore, le fer et le zinc, qui agissent en s'emparant, en totalité ou en partie, de l'oxygène de l'acide carbonique.

(1) Quelquefois on observe une légère vapeur formée par l'acide qui décompose le carbonate. — Il est des cas où, par suite d'une trop grande concentration de l'acide, la décomposition n'a pas lieu; ainsi l'acide azotique très-concentré ne dégage point l'acide carbonique des carbonates de chaux, de baryte, etc. (Braconnot).

2° Excepté les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, tous les autres sont insolubles dans l'eau ; toutefois il n'est aucun de ces derniers qui, étant très-divisé, ne puisse être dissous dans l'eau contenant de l'acide carbonique libre. 3° Les dissolutions aqueuses des carbonates verdissent le sirop de violettes, *précipitent abondamment les sels de magnésie* (1), et ne perdent point d'acide carbonique lorsqu'on les chauffe ; il n'y a que le carbonate d'ammoniaque qui, étant plus volatil que l'eau, se dégage dans l'atmosphère. 4° Si on les fait traverser par un courant d'acide carbonique gazeux, elles se changent en bicarbonates moins solubles que les carbonates. 5° Les carbonates insolubles sont tous décomposés à chaud par ceux des sels à base de potasse ou de soude, dont l'acide peut former un sel insoluble avec la base de ces carbonates : je citerai pour exemple le carbonate de baryte et le sulfate de potasse ; il se forme, dans ce cas, du sulfate de baryte insoluble et du carbonate de potasse soluble, mais cette décomposition n'est pas complète. (Dulong.)

Composition. L'acide carbonique de ces sels contient deux fois autant d'oxygène que l'oxyde qui est combiné avec lui. Ils sont formés d'un équivalent de base et d'un d'acide.

Préparation. On obtient tous les carbonates, excepté ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque, par le troisième procédé (voy. p. 317), en versant une dissolution de carbonate de potasse ou de soude dans la dissolution saline qui contient l'oxyde que l'on veut combiner avec l'acide carbonique.

CARACTÈRES DES BICARBONATES.

On ne connaît bien que ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Chauffés à l'état solide jusqu'au rouge, les deux premiers perdent la moitié de leur acide carbonique et se trouvent ramenés à l'état de carbonates. Ils se dissolvent dans l'eau, mais moins que les précédents ; ainsi dissous, si on les fait bouillir pendant une demi-heure, ils perdent un quart de leur acide carbonique et se transforment en *sesquicarbonates ;* mais si on prolonge l'ébullition pendant plusieurs heures, de manière à réduire 720 grammes d'eau à 10, on les transforme en *carbonates.* (Rose.) Le bicarbonate d'ammoniaque se change en acide carbonique et en carbonate qui se volatilise.

(1) Si le carbonate d'ammoniaque était effleuri, il ne précipiterait point les sels de magnésie (voy. *Sels de magnésie*).

Leurs dissolutions verdissent le sirop de violettes et *ne précipitent point les sels de magnésie à froid.*

Composition. L'acide des bicarbonates renferme quatre fois autant d'oxygène que l'oxyde qu'il sature, ce qui prouve qu'ils contiennent un équivalent de base et deux d'acide. Les *sesquicarbonates* sont formés de deux équivalents de base et de trois d'acide.

CARACTÈRES DES OXALATES.

Il existe des oxalates *neutres,* MO, C^2O^3, des bioxalates MO, 2 C^2O^3, des quadroxalates MO, 4 C^2O^3, et des oxalates tribasiques 3 MO, C^2O^3, Chauffés, ils se comportent différemment. S'ils sont *anhydres,* et par conséquent sans hydrogène, comme ceux de plomb, d'argent et de cuivre, ils donnent de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, l'oxyde ou le métal; toutefois l'oxalate d'argent ne fournit que de l'acide carbonique et de l'argent (voy. page 167).

$$AgO, C^2O^3 = 2\,CO^2, Ag.$$

Les oxalates alcalins et terreux, toujours *hydratés,* donnent du gaz acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'eau, un peu d'acide acétique, de l'acétone, un peu de goudron, et laissent un carbonate. L'oxalate neutre d'ammoniaque fournit de l'oxamide.

Tous les oxalates chauffés avec de l'acide sulfurique concentré se décomposent en oxyde de carbone et en acide carbonique, sans noircir.

L'eau dissout parfaitement les oxalates neutres de potasse, de soude, d'ammoniaque, d'alumine, de glucine, de chrome, de magnésie et de fer; *mais ils deviennent en général moins solubles par un excès d'acide,* tandis que les oxalates insolubles sont en général rendus solubles par un excès d'acide: tels sont ceux de baryte, de cuivre, etc. Les dissolutions des oxalates précipitent en blanc les sels solubles de chaux, de baryte, de strontiane, de zinc, de bismuth, de manganèse, de titane, de cérium, de plomb, de mercure et d'antimoine; elles précipitent l'or métallique de la dissolution de chlorure d'or bouillante. Les oxalates insolubles sont difficilement décomposés par les acides; ceux qui sont solubles et neutres le sont en partie par les acides puissants qui s'emparent d'une portion de la base, et les transforment en oxalates acides moins solubles.

CARACTÈRES DU GENRE HYPOCHLORITE.

Les hypochlorites ont l'odeur et la saveur de l'acide hypochloreux. Ils sont moins stables que les chlorites; la moindre élévation de température ou la concentration de leurs dissolutions décomposent en hypochlorates et en chlorures, avec dégagement d'oxygène, ceux qui sont neutres; ils résistent davantage s'ils sont alcalins. Les acides en dégagent de l'acide hypochloreux pur ou mêlé de chlore, à moins que l'hypochlorite ne contienne un chlorure métallique, car alors il n'y a que du chlore mis à nu. Ils sont solubles dans l'eau. Ils ont une grande énergie décolorante et oxydante; aussi transforment-ils les sulfures récemment précipités en sulfates, l'acide sulfureux en acide sulfurique, et les protoxydes métalliques en peroxydes. M. Balard explique leur propriété décolorante en admettant, si on les traite par un acide, qu'ils laissent dégager du chlore, et que c'est ce chlore qui décolore, en déterminant la décomposition de l'eau dont l'oxygène se trouve fixé sur la matière colorante; si les hypochlorites agissent sans le concours d'un acide, c'est uniquement par l'oxygène de l'acide hypochloreux et de la base qu'ils modifient la matière colorante, en sorte qu'ils se trouvent changés en chlorures métalliques. Ils sont décomposés par un courant de gaz acide carbonique, qui en chasse l'acide hypochloreux.

Composition. Dans les hypochlorites, la quantité d'oxygène de l'acide est à celle de l'oxyde comme 1 : 1.

Préparation. On les obtient directement; mais il faut avoir soin de verser l'acide sur la base par petites portions et en quantité insuffisante pour la saturation, et d'agiter constamment, en tenant le flacon immergé dans l'eau froide : autrement l'hypochlorite se changerait en hypochlorate (voy. l'article suivant, pour la différence qui existe entre les hypochlorites et les chlorures d'oxydes).

DES CHLORURES D'OXYDES (CHLORURES DÉCOLORANTS).

Les chlorures d'oxydes que l'on obtient en faisant arriver du chlore gazeux sur la potasse, la soude, les protoxydes de plomb, de cuivre, etc., considérés pendant longtemps comme des composés de l'oxyde employé et de chlore en quantité indéterminée, furent regardés plus tard par Berzelius, et surtout par Soubeiran, comme des mélanges d'un hypochlorite de la base et d'un chlorure du métal. Martens combattit cette manière de voir, et remit en vigueur l'ancienne théorie qui regardait

ces corps comme des chlorures d'oxydes, théorie que Millon appuya par des expériences et des considérations nouvelles. D'après ce chimiste, ces composés décolorants correspondent aux peroxydes; seulement la quantité d'oxygène qui fait passer le protoxyde à l'état de peroxyde est remplacée par son équivalent de chlore : ainsi le peroxyde de sodium étant = Na O^2, le chlorure de soude sera représenté par Na O Cl (*Journal de pharm.*, septembre 1839). Dans un travail postérieur, Gay-Lussac s'est efforcé de démontrer que ces corps sont réellement formés d'un hypochlorite et d'un chlorure. Quoi qu'il en soit, toujours est-il qu'il existe la plus grande analogie entre ces corps et les hypochlorites.

1° Les chlorures d'oxydes, quoique peu stables, se conservent pourtant très-longtemps à l'abri de l'air et de la lumière; 2° ils résistent à une température élevée, et lorsqu'ils sont décomposés par le feu, ils se comportent comme les hypochlorites, si ce n'est qu'ils laissent un chlorate et une quantité notable d'un chlorure métallique; 3° les acides les décomposent et en dégagent du chlore. 4° Ils détruisent la couleur du tournesol, du sulfate d'indigo, etc.; ils exhalent une odeur de chlore; ceux qui sont solubles dans l'eau noircissent une lame d'argent, pourvu qu'ils soient exposés à la lumière, et il se forme du chlorure d'argent.

Préparation. On en obtient quelques-uns directement avec le chlore et le protoxyde; d'autres sont le résultat de doubles décompositions (voy. p. 317).

CARACTÈRES DU GENRE CHLORITE.

Les chlorites sont plus stables que les hypochlorites, et ne se décomposent pas par une faible élévation de température. Les acides forts, même lorsqu'ils sont étendus d'eau, les décomposent avec une vive effervescence et en dégagent du gaz acide chloreux, tandis que les chlorures d'oxydes traités de la sorte ne donnent que du chlore. Ceux de potasse, de soude, de baryte et de chaux, les seuls qui aient été étudiés par M. Martens, sont solubles dans l'eau; leurs dissolutions précipitent l'azotate d'argent.

Les chlorites *neutres* ne ramènent pas au bleu le papier de tournesol rougi, mais ils sont fortement *décolorants* sans l'intervention d'un acide; comme le chlore et les chlorures d'oxydes, ils ont un pouvoir oxydant très-marqué, et transforment instantanément le sulfure noir de plomb en sulfate. Ils sont *en partie* décomposés par un courant de gaz acide carbonique, qui les fait passer à l'état de chlorites alcalins. Les chlorites

alcalins bleuissent le papier rougi et ne *décolorent* pas sans l'intervention d'un acide; ils sont plus stables que les chlorites neutres, parce qu'ils ne sont pas susceptibles de se transformer en hypochlorates et en chlorures par l'évaporation.

Composition. L'oxygène de l'acide est à celui de la base dans le rapport de 3 : 1.

Préparation. On obtient les chlorites en faisant passer lentement du gaz acide chloreux à travers les oxydes dissous ou suspendus dans l'eau.

CARACTÈRES DU GENRE CHLORATE.

Tous les chlorates sont décomposés par le feu et transformés en gaz oxygène et en chlorures métalliques, ou en gaz oxygène et en chlorures métalliques, plus une portion d'oxyde des chlorates; il est évident que, dans cette décomposition, l'oxygène provient et de l'acide chlorique et des oxydes métalliques.

La plupart des chlorates étudiés jusqu'à présent *fusent sur les charbons ardents* et produisent une flamme d'une couleur variable; l'acide chlorique, dans ce cas, cède de l'oxygène au charbon. Mêlés avec des substances avides d'oxygène, telles que le charbon, le phosphore, le soufre, les sulfures d'antimoine, d'arsenic, etc., certains chlorates, et principalement celui de potasse, forment des poudres que l'on désigne sous le nom de *fulminantes, qui détonent avec plus ou moins de violence par l'action de la chaleur,* et que le choc seul suffit le plus souvent pour enflammer. La plus forte de ces poudres est sans contredit celle que l'on fait avec le phosphore.

Tous les chlorates connus sont solubles dans l'eau, excepté le chlorate de protoxyde de mercure. Leurs dissolutions *ne sont point troublées par l'azotate d'argent.* Les *acides* forts paraissent pouvoir les décomposer tous, mais à des températures diverses et avec des phénomènes variables.

L'acide sulfurique concentré leur communique une couleur *jaune foncée,* et en dégage de l'acide hypochlorique d'une odeur caractéristique, d'*une couleur jaune rougeâtre,* détonant facilement par une légère élévation de température; il se forme de l'acide perchlorique.

Composition. L'oxygène de l'acide est à celui de l'oxyde comme 5 : 1.

Préparation. On obtient les chlorates de *potasse,* de *soude,* de *strontiane,* de *baryte,* de *magnésie,* d'*ammoniaque,* d'*oxyde de zinc,* d'*oxyde d'argent,* de *protoxyde de plomb,* et de *bioxyde de cuivre,* par le premier et le deuxième procédés, en saturant ces oxydes ou leurs carbonates par l'acide *chlorique.* On prépare aussi les quatre premiers en faisant arri-

ver un excès de *chlore* gazeux sur leurs oxydes humectés ou en dissolution ; on remarquera, au bout de quelques heures, qu'il se sera formé dans ces dissolutions un chlorate qui se trouve cristallisé au fond de l'éprouvette lorsqu'il est à base de potasse ou de soude, et un chlorure soluble; il se sera en outre dégagé du gaz oxygène, surtout si l'appareil a été exposé à la lumière (1). La formation du chlorate et du chlorure est le résultat de la décomposition d'une partie de l'oxyde par le chlore, qui s'empare d'une portion de son oxygène pour passer à l'état d'acide chlorique, tandis qu'une autre partie s'unit au potassium, au sodium, etc., mis à nu pour former un chlorure; cette décomposition est favorisée par la différence de solubilité entre le chlorure et le chlorate. Le dégagement de gaz oxygène dépend de ce que la lumière favorise la décomposition d'une partie de l'alcali en oxygène et en métal. Si le chlore n'était pas en excès, on obtiendrait les chlorures d'oxydes (eau de Javelle, chlorure de chaux, etc.).

La condition la plus favorable à la formation des chlorates consiste à sursaturer légèrement de chlore la dissolution alcaline, en empêchant la température de s'élever beaucoup avant que ce terme soit atteint; on abandonne ensuite la dissolution au repos, ou on la chauffe à 80° ou même à 100° (Gay-Lussac) (voyez *Chlorate de potasse*).

CARACTÈRES DU GENRE PERCHLORATE.

Les perchlorates sont décomposés par le *feu*, mais à une température plus élevée que les chlorates; ils fournissent plus d'oxygène que ces derniers.

Perchlorates. $MO, ClO^7 = MCl, O^8$
Chlorates. . . $MO, ClO^5 = MCl, O^6$

Tous les perchlorates fusent plus ou moins vivement sur les charbons incandescents; ils affectent en général dans leur cristallisation la forme prismatique. Ils restent *incolores* quand on les traite *par les acides sulfurique ou chlorhydrique concentrés*, qui se bornent à mettre l'acide perchlorique à nu sans le décomposer. Ceux de soude, de baryte, de

(1) Lorsqu'on agit sur le carbonate de potasse, le chlore commence par s'emparer de la potasse libre ou en excès, et il se précipite du bicarbonate de potasse; bientôt après ce bicarbonate est décomposé par le chlore, qui en dégage l'acide carbonique avec effervescence en agissant sur l'alcali.

strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine, de lithine, de zinc, de cadmium, de manganèse, de fer et de cuivre, sont déliquescents, et par conséquent très-solubles dans l'eau; celui de *potasse est peu soluble.*

Composition. Dans les perchlorates, l'oxygène de la base est à celui de l'acide comme 1 : 7.

CARACTÈRES DU GENRE BROMATE.

Tous les bromates sont décomposés par le feu; les bromates alcalins donnent de l'oxygène et un bromure. Ceux qui sont solubles sont décomposés par les acides iodhydrique, chlorhydrique et sulfhydrique, qui en séparent le brome.

L'acide sulfurique s'empare de la base, et l'acide bromique, mis à nu, se décompose en oxygène et en brome, qui colore le gaz en brun.

L'azotate d'argent y fait naître un précipité blanc, pulvérulent, qui noircit à peine à la lumière.

Les bromates d'argent et de protoxyde de mercure sont insolubles.

Composition. Dans les bromates neutres, la quantité d'oxygène de l'oxyde est à la quantité d'oxygène de l'acide comme 1 : 5.

Préparation. On les obtient comme les iodates.

CARACTÈRES DU GENRE IODATE.

Tous les iodates sont décomposés à une chaleur rouge obscur; presque tous fournissent de l'oxygène, de l'iode et un oxyde; les autres, ceux de la première classe, par exemple, donnent de l'oxygène et un iodure. Il n'y en a qu'*un très-petit nombre* qui fusent sur les charbons ardents. Ils sont, en général, insolubles dans l'eau; ceux de potasse et de soude sont peu solubles.

Les acides sulfureux et sulfhydrique les décomposent, s'emparent de l'oxygène de l'acide iodique *et en séparent l'iode.* Si on emploie un excès d'acide sulfhydrique, l'iode déposé s'unit à l'hydrogène pour former de l'acide iodhydrique, et il se précipite du soufre.

L'acide sulfurique sépare l'acide iodique d'une dissolution concentrée d'un iodate; s'il a été préalablement mêlé d'acide sulfureux, l'acide iodique est décomposé, *et il se précipite de l'iode.*

L'acide chlorhydrique concentré décompose les iodates de potasse, de magnésie et d'ammoniaque, en donnant naissance à du chlore et à un composé d'un équivalent de perchlorure d'iode et d'un équivalent de chlorure de la base de l'iodate employé.

Composition. Dans les *iodates*, la quantité d'oxygène de l'oxyde est à la quantité d'oxygène de l'acide comme 1 : 5.

Préparation. On obtient les iodates insolubles par la voie des doubles décompositions (troisième procédé), en versant de l'iodate de potasse dans une dissolution de l'un ou de l'autre des métaux que l'on veut transformer en iodate. On prépare l'iodate de potasse en versant sur de l'iode une dissolution de potasse carbonatée jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus colorée : cette liqueur renferme de l'iodate et de l'iodure de potassium, produits par la décomposition de l'eau (voy. *Potasse,* action de l'iode). On la fait évaporer jusqu'à siccité, et on traite la masse par l'alcool à 0,81 de densité, qui dissout l'iodure sans agir sur l'iodate ; on le lave deux ou trois fois avec de l'alcool, pour le débarrasser de tout l'iodure ; s'il est avec excès d'alcali, on le fait dissoudre dans l'eau et on le neutralise par l'acide acétique (vinaigre), en sorte que l'on a un iodate et un acétate ; on évapore jusqu'à siccité, et l'on traite la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'acétate : l'iodate reste alors pur. On prépare ainsi les iodates de baryte, de strontiane et de chaux.

On obtient directement l'*iodate d'ammoniaque* (deuxième procédé, voy. p. 317).

CARACTÈRES DU GENRE HYPOPHOSPHITE.

Les hypophosphites sont décomposés à une *température* élevée, et fournissent *pour la plupart* du phosphure d'hydrogène gazeux *qui s'enflamme,* du phosphore, un phosphate, et un produit rouge qui paraît être de l'oxyde de phosphore : on concevra facilement ces résultats, en admettant que l'eau contenue dans les hypophosphites est également décomposée. Quelques hypophosphites donnent par la chaleur un gaz *qui n'est point inflammable* de lui-même, et qui contient moins de phosphore que l'autre : dans ce cas, le résidu renferme un excès d'acide phosphorique. Mis sur les *charbons* incandescents, les hypophosphites secs se transforment en phosphates, et produisent *une belle flamme jaune.* Ils sont *extrêmement solubles dans l'eau,* et ne précipitent par conséquent pas les sels solubles de chaux, de baryte et de strontiane.

Ils *décolorent* le sulfate rouge de bioxyde de manganèse, surtout à l'aide d'une douce chaleur. Ils *décomposent les dissolutions* d'or et d'argent, enlèvent l'oxygène à leurs oxydes et en précipitent les métaux.

Le *chlore,* sous l'influence de l'eau, les transforme en phosphates ; il en est de même de l'acide azotique : dans ce dernier cas, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Ils sont sans usages. (Voyez, pour les hypophosphites en particulier, le mémoire de M. Rose, dans les cahiers de juillet 1828 et 1843 des *Ann. de physique et de chimie.*)

Préparation. On les obtient directement en combinant l'acide avec la base.

ACRCATÈRES DU GENRE PHOSPHITE.

Les phosphites sont neutres, acides ou avec excès de base. Les phosphites neutres de baryte, de chaux, de strontiane, de potasse, de soude, de protoxyde de fer, de glucyne, de chrome, de cobalt, de nickel, de cadmium, d'antimoine et de bismuth hydratés, *chauffés,* se changent en phosphates neutres, et il se dégage de l'hydrogène pur; les autres phosphites neutres donnent du gaz hydrogène plus ou moins phosphoré. (Rose, *Ann. de chim. et de phys.,* t. XXXV.) Mis sur les *charbons* incandescents, les phosphites *produisent une flamme d'un jaune d'autant plus intense* qu'ils contiennent plus d'acide. Les phosphites de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont solubles dans l'*eau; les autres sont insolubles.* Ceux qui sont solubles précipitent en blanc les sels de chaux, de baryte et de strontiane, *ce qui les distingue des hypophosphites solubles.*

Ils décolorent le sulfate rouge de manganèse surtout, à l'aide de la chaleur. Les phosphites neutres passent à l'état de phosphates neutres, lorsqu'on les traite par le chlore ou qu'on les fait bouillir avec une grande quantité d'acide azotique, qui leur cède de l'oxygène. Ils réduisent avec facilité les sels d'or, d'argent et de mercure, surtout en présence d'un acide.

Composition. Dans les phosphites, l'oxygène de l'oxyde est à celui de l'acide comme **2 : 3**.

Préparation. On les obtient par le premier ou par le troisième procédé (voy. p. 317).

CARACTÈRES DU GENRE PHOSPHATE.

Les phosphates neutres, excepté ceux des dernières classes et celui d'ammoniaque, sont indécomposables par la chaleur; toutefois les phosphates de potasse et de soude, chauffés jusqu'au rouge, se transforment en *pyrophosphates,* tandis que les phosphates insolubles, placés dans les mêmes circonstances, ne passent point à l'état de pyrophosphates. Si l'on chauffe avec du *charbon* les phosphates des six der-

nières classes, ils sont décomposés; l'oxygène de l'acide et celui de l'oxyde transforment le charbon en gaz acide carbonique ou en gaz oxyde de carbone, et il se forme un phosphure métallique. Ceux de la première classe ne se décomposent pas en totalité; il n'y a qu'une partie de l'acide qui cède son oxygène au charbon, et il se forme, dans beaucoup de cas, un phosphure métallique qui reste mêlé d'un peu de sous-phosphate.

Les phosphates *neutres* ou *basiques*, chauffés au rouge avec un mélange de charbon et d'acide borique ou silicique, donnent du *phosphore*.

Les biphosphates de chaux, de baryte et de strontiane, chauffés à une haute température avec du charbon, donnent aussi du phosphore.

L'*eau* ne dissout facilement que les phosphates de potasse, de soude et d'ammoniaque; mais l'acide phosphorique dissout tous les phosphates insolubles.

L'*acide sulfurique concentré* transforme les phosphates *neutres* en phosphates acides; il peut même leur enlever la totalité de la base, s'il est employé en assez grande quantité; en agissant ainsi sur les phosphates de chaux, de baryte et de strontiane, *si l'on chauffe jusqu'au rouge avec du charbon l'acide phosphorique ou le phosphate acide mis à nu, il se volatilise du phosphore.* Ce caractère est des plus importants pour reconnaître les phosphates de potasse et de soude: en effet il ne s'agit pour cela que de transformer ces sels en phosphate de chaux insoluble à l'aide d'un sel de chaux soluble, et de traiter ensuite par l'acide sulfurique le phosphate de chaux. Les phosphates secs, chauffés avec du potassium, donnent de phosphure de potassium, lequel, mis dans l'eau, se décompose avec dégagement du phosphure d'hydrogène gazeux (voyez p. 257). A la vérité, ce caractère appartient aussi aux sels formés par les acides hypophosphoreux et phosphorique.

L'acide azotique dissout tous les phosphates insolubles.

Les phosphates solubles *précipitent l'azotate d'argent* en jaune (phosphate d'argent), et les *sels solubles de chaux* en blanc (phosphate de chaux).

Pour constater cette réaction *avec des phosphates insolubles,* on transformera ceux-ci en phosphates solubles, en les faisant bouillir avec une idssolution de carbonate de soude (voy. p. 281). Il ne s'agira plus que de neutraliser la liqueur avec un acide.

Composition. Le rapport de l'oxygène de l'acide des *phosphates neutres* à celui de l'oxygène de l'oxyde qui entre dans leur composition est comme 5 : 2. Mais comme tous les phosphates contiennent, outre deux équivalents de base, un équivalent d'eau de composition qui joue

alors le même rôle qu'un protoxyde, ce rapport est de 5 : 3. On connaît en outre des *sesquiphosphates*, des *biphosphates*, des *phosphates sesquibasiques*, et des *phosphates bibasiques.*

Préparation. On obtient tous les phosphates insolubles par le troisième procédé, en versant du phosphate de soude dissous, dans une dissolution saline formée par l'oxyde que l'on veut combiner avec l'acide phosphorique.

CARACTÈRES DU GENRE PYROPHOSPHATE.

Les pyrophosphates solubles de potasse et de soude dissous dans l'eau se transforment en phosphates au bout de quelques jours, tandis que les pyrophosphates insolubles ne subissent aucune altération. Ceux qui sont solubles précipitent l'azotate d'argent en *blanc*, ce qui les distingue des phosphates, qui fournissent un précipité jaune avec le même sel. Après avoir été dissous dans l'eau, ils peuvent être soumis à des cristallisations répétées sans repasser à l'état de phosphates. Plusieurs pyrophosphates insolubles, traités par l'acide sulfhydrique, sont décomposés, et fournissent l'acide pyrophosphorique, s'ils ont peu de cohésion; il en est, au contraire, qu'il faut d'abord traiter par le sulfhydrate d'ammoniaque pour les décomposer; alors on obtient du pyrophosphate d'ammoniaque soluble, que l'on précipite par un sel de plomb : c'est sur le pyrophosphate de plomb obtenu qu'il faut faire agir l'acide sulfhydrique.

Composition. Dans les pyrophosphates, le rapport de l'oxygène de l'acide est à celui de la base comme 5 : 2.

CARACTÈRES DU GENRE AZOTITE.

Tous les azotites sont décomposés par le *feu* et donnent des produits variables. L'air *atmosphérique* n'agit pas sur eux à la température ordinaire; il paraît, au contraire, les transformer en azotates et en sous-azotates, si on les chauffe. Tous les azotites connus sont solubles dans l'*eau*.

L'acide sulfurique décompose les azotites, et en dégage des vapeurs rutilantes. Les corps simples et composés, avides d'oxygène, agissent sur les azotites comme sur les azotates; ces sels *fusent* donc sur les charbons ardents. Ils se comportent avec le *sulfate de protoxyde de fer* ou la *narcotine* comme les azotates.

Composition. Dans les azotites neutres, l'oxygène de l'acide est à celui de l'oxyde comme 3 : 1.

Préparation. Le procédé généralement suivi pour la préparation de quelques azotites, qui consiste à calciner les azotates jusqu'à un certain point, pour transformer l'acide azotique en acide azoteux, ne fournit presque jamais un azotite pur, parce qu'il est extrêmement difficile de suspendre la calcination juste au moment où ce changement est opéré.

CARACTÈRES DU GENRE AZOTATE.

Soumis à l'action du *calorique,* tous les azotates sont décomposés ; on obtient tantôt de l'oxygène et un azotite, mais celui-ci ne tarde pas à se décomposer lui-même; tantôt l'oxyde et l'acide azotique, tantôt l'oxyde et les éléments de l'acide; quelquefois aussi l'oxyde peu oxydé de l'azotate absorbe une certaine quantité d'oxygène à l'acide azotique et s'oxyde davantage.

Mis sur les *charbons ardents,* les azotates *fusent,* et l'oxygène de l'acide est absorbé par le charbon. La plupart des *corps simples* et plusieurs corps *composés* avides d'oxygène décomposent les azotates à une température élevée, s'emparent de l'oxygène de l'acide, et donnent lieu à des produits variables; en général, l'absorption de l'oxygène a lieu avec dégagement de calorique et de lumière. L'*acide sulfurique décompose complétement tous les azotates à froid,* et il se dégage de très-légères vapeurs *blanches* d'acide azotique, si l'azotate est pur et l'acide peu concentré; tandis que les vapeurs seraient *orangées* (acide hypoazotique), si l'acide sulfurique était en grande quantité et très-concentré, ou si l'on ajoutait du *cuivre divisé.*

Les acides phosphorique, fluorhydrique et arsénique, opèrent également cette décomposition à des températures différentes; enfin l'acide chlorhydrique ne les décompose qu'en partie, et forme de l'eau régale.

Il suffit de verser une petite quantité d'un azotate dans un mélange de *sulfate de protoxyde de fer* dissous dans l'acide sulfurique concentré, pour que le produit devienne brun-café; cette nuance passe au violet ou au rose, si l'on ajoute un grand excès d'acide. Quand on mélange une très-petite quantité d'un azotate *avec un peu de narcotine* (base végétale), *délayée dans l'acide sulfurique concentré,* la liqueur, qui était jaune, prend de suite une couleur rouge de sang très-intense.

L'eau dissout tous les azotates; ceux qui sont basiques ne se dissolvent bien que dans un excès d'acide.

Composition. L'oxygène de l'oxyde est à celui de l'acide comme **1 : 5.** Dans les sous-azotates analysés jusqu'à ce jour, l'oxygène de l'acide est à l'oxygène de l'oxyde comme **5 : 1, 2, 3, 4, 6** et **8** (Grouvelle).

Préparation. On obtient les azotates d'*alumine*, de *glucyne*, d'*yttria*, de *magnésie*, de *chaux*, de *potasse*, de *soude* et d'*ammoniaque*, par le premier et le deuxième procédés, en combinant ces bases divisées, ou leurs *carbonates*, avec l'acide azotique étendu d'eau. On en prépare beaucoup d'autres en traitant le métal par l'acide azotique.

CARACTÈRES DU GENRE ARSÉNITE.

Les arsénites sont décomposés à une température qui n'est pas très-élevée, par tous les corps simples avides d'oxygène, notamment par les charbons rouges, *et il se sublime de l'arsenic*. Ceux de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque, sont seuls solubles dans l'eau; leurs dissolutions *concentrées* sont décomposées *par les acides forts*, qui en précipitent l'acide arsénieux; quelquefois celui-ci reste dissous dans un excès de l'acide décomposant; *elles précipitent l'azotate d'argent en jaune et les sels de bioxyde de cuivre en vert;* les précipités sont des arsénites d'argent ou de cuivre; si les liqueurs n'étaient pas neutres, les arsénites d'argent ou de cuivre se dissoudraient dans l'excès d'acide L'acide *sulfhydrique* ne leur fait subir *aucun changement*, à moins qu'elles ne soient très-concentrées, car alors il les jaunit; mais par l'addition d'un acide, *il en précipite du sulfure jaune, soluble dans l'ammoniaque*, AsS^3. Introduits dans un appareil *dit* de Marsh en activité, *ils fournissent aussitôt de l'arséniure d'hydrogène gazeux* (voy. p. 268). L'acide azotique les transforme en arséniates à l'aide de la chaleur, tandis qu'il ne peut produire rien de semblable avec les arséniates.

Composition. Dans les arsénites, la quantité d'oxygène de l'oxyde est à la quantité d'oxygène de l'acide comme **1 : 3.**

Préparation. On obtient directement ceux qui sont solubles; on prépare les autres par la voie des doubles décompositions.

CARACTÈRES DU GENRE ARSÉNIATE.

L'action du *calorique* sur les arséniates est extrêmement variée. Il y en a qui se décomposent en oxygène, en acide arsénieux et en métal, tel est l'arséniate d'argent; d'autres fournissent de l'acide arsénieux et un oxyde métallique plus oxydé que celui qui entrait dans la composition de l'arséniate, d'où il suit que l'oxygène de l'acide arsénique s'est porté sur cet oxyde : tel est l'arséniate de protoxyde de fer; enfin il en est qui ne se décomposent pas, et qui sont plus ou moins fusibles : par exemple, les arséniates de potasse et de soude. Traités par le *charbon*, à

une température élevée, les arséniates sont décomposés ; l'acide arsénique cède son oxygène au charbon, qui se trouve transformé en gaz acide carbonique ou en gaz oxyde de carbone ; l'*arsenic mis à nu, se vaporise en répandant une odeur alliacée ;* l'oxyde de l'arséniate est également décomposé dans quelques circonstances. Excepté les *arséniates de potasse, de soude, de lithine et d'ammoniaque,* tous les autres sont insolubles dans l'eau ; mais ils se dissolvent dans un excès d'acide, si toutefois l'on en excepte l'arséniate de bismuth.

Les dissolutions des arséniates précipitent en rose les sels de cobalt ; le précipité, formé d'acide arsénique et d'oxyde de cobalt, se dissolvant dans un excès d'acide, n'aurait pas lieu dans une dissolution de cobalt très-acide. Les arséniates dissous *ne sont pas troublés* par l'acide chlorhydrique, tandis que les arsénites *sont précipités en blanc* par cet acide. L'azotate d'argent fait naître dans les dissolutions des arséniates *un précipité rouge-brique,* composé d'acide arsénique et d'oxyde d'argent. Les sels de cuivre en précipitent de l'arséniate de cuivre d'*un blanc bleuâtre. Il suffit de les laisser en contact, pendant douze ou quinze heures, avec de l'acide sulfhydrique liquide et quelques gouttes d'un autre acide,* à la température de 15° à 20°, *pour les décomposer et en précipiter* du sulfure jaune d'arsenic, AsS^5 ; on obtient en peu d'instants ce précipité, si on porte la liqueur jusqu'à l'ébullition. Introduits dans un appareil *dit* de Marsh, en activité, ils fournissent de l'arséniure d'hydrogène gazeux (voy. p. 268).

Composition. Dans les arséniates *neutres,* l'oygène de l'oxyde est à celui de l'acide comme 1 : 5. Les *biarséniates* contiennent deux fois autant d'acide, et les *sesquiarséniates* une fois et demie autant pour la même proportion de base.

Préparation. On obtient les arséniates insolubles par le troisième procédé (voy. p. 317), en versant un arséniate soluble dans une dissolution saline, contenant l'acide que l'on veut transformer en arséniate.

DES MÉTAUX DE LA PREMIÈRE CLASSE.

Ces métaux sont au nombre de six : le potassium, le sodium, le calcium, le baryum, le strontium et le lithium. Ils offrent des propriétés communes que j'ai exposées en énumérant les caractères des six classes (voy. p. 270). En se combinant avec une certaine quantité d'oxygène, ils donnent naissance à des oxydes que l'on appelle *alcalis.*

Ces oxydes sont au nombre de treize, savoir : deux de calcium, deux de strontium, deux de baryum, un de *lithium*, trois de potassium et trois de sodium (1). Ils sont tous solides, doués d'une saveur âcre plus ou moins caustique. Six d'entre eux se dissolvent dans l'eau, sans éprouver ni faire éprouver à ce liquide la moindre décomposition : tels sont les protoxydes de potassium, de sodium, de calcium, de strontium et de baryum, et l'oxyde de lithium : on les appelait autrefois *alcalis*, groupe auquel on ajoutait encore l'ammoniaque. Cinq de ces oxydes, savoir : les peroxydes de potassium, de sodium, de calcium, de baryum et de strontium, ne se dissolvent dans ce liquide qu'autant qu'ils perdent de l'oxygène et se changent en protoxydes. Les sous-oxydes de potassium et de sodium ne se dissolvent au contraire dans l'eau qu'en absorbant une certaine quantité d'oxygène de ce liquide.

Ainsi dissous et transformés en *alcalis*, ils verdissent le sirop de violettes, rougissent la couleur jaune du curcuma, et ramènent au bleu la couleur de l'*infusum* de tournesol rougie par les acides ; ils ont la plus grande tendance à s'unir avec les acides, dont ils font disparaître, en tout ou en partie, les caractères ; et on peut dire que les six d'entre eux qui constituent les alcalis enlèvent complétement, ou presque complétement, les acides à toutes les dissolutions salines formées par les oxydes métalliques des six dernières classes, et par l'ammoniaque.

Exposés à l'*air*, ces oxydes alcalins en attirent rapidement l'humidité et passent à l'état d'hydrates ; bientôt après ils absorbent le gaz acide carbonique et se transforment en carbonates.

Ils se combinent avec tous les *acides*, et forment des sels qui sont solubles ou insolubles dans l'eau.

DES SELS FORMÉS PAR LES MÉTAUX DE LA PREMIÈRE CLASSE.

Les dissolutions des sels de la première classe ne sont décomposées ni troublées par l'ammoniaque, ni par les sulfures solubles ; les sels de chaux *neutres* sont les seuls qui soient précipités en blanc jaunâtre par le cyanure jaune de potassium et de fer ; le précipité est un cyanure triple de potassium, de calcium et de fer hydraté. Ces caractères suffisent pour les distinguer des sels des autres classes.

---

(1) L'oxyde de magnésium, appartenant à la deuxième classe, est également rangé parmi les alcalis minéraux (voy. *deuxième classe*).

DU POTASSIUM. K. Équivalent = 490
(et suivant Gerhardt, 487,50, c'est-à-dire 37 fois celui de l'hydrogène).

Le potassium se trouve dans la nature, combiné avec l'oxygène dans certains sels et dans quelques produits volcaniques. Il est solide, très-ductile, plus mou que la cire; lorsqu'on le coupe, on voit que la section est lisse, qu'il est doué d'un grand éclat métallique qu'il perd par le contact de l'air, et qu'il ressemble à l'argent poli; sa texture est cristalline; son poids spécifique est de 0,865 à la température de 15° c.; au-dessous de 0°, il est un peu cassant et sa cassure offre des indices de cristallisation.

S'il est chauffé, le potassium, placé dans de l'huile de naphthe, fond à la température de 55° c.; si on le met dans une petite cloche de verre, et qu'on le chauffe jusqu'au rouge naissant, il se volatilise et donne des vapeurs vertes.

Mis en contact avec le gaz *oxygène*, il s'en empare subitement, même à la température ordinaire; il devient d'abord bleuâtre, puis se transforme en protoxyde blanc; enfin il finit par se changer en peroxyde d'un jaune verdâtre; on observe principalement cette oxydation à la surface du métal. Si on élève sa température jusqu'à le faire fondre, l'absorption de l'oxygène est rapide et se fait avec dégagement de calorique et de lumière; il en résulte du peroxyde de potassium. L'*air* atmosphérique agit sur lui à chaud à peu près comme le gaz oxygène, mais avec moins d'énergie : il le fait passer à l'état de carbonate, à la température ordinaire, par l'acide carbonique qu'il contient.

Lorsqu'on élève un peu la température du potassium, et qu'on l'agite dans du gaz *hydrogène*, on obtient un hydrure de potassium solide, gris, sans apparence métallique, inflammable à l'air et au contact du gaz oxygène. Cet hydrure est sans usages. Suivant M. Sementini, on devrait admettre l'existence de deux autres composés d'hydrogène et de potassium.

On ne peut pas combiner directement le *bore* avec le potassium; toutefois la masse brune que l'on obtient en décomposant l'acide borique par ce métal paraît contenir du *borure* de potassium; du moins elle décompose l'eau à froid et en dégage de l'hydrogène, ce que ne fait pas le bore.

Quoiqu'on ne puisse pas combiner directement le potassium avec le *charbon*, on est obligé d'admettre l'existence d'un composé de ce genre, *au moins*; en effet, lorsqu'on prépare du potassium par la méthode de Brunner (voy. p. 351), il reste dans la cornue une masse noire char-

bonneuse qui, mise dans l'eau, fournit du carbure d'hydrogène gazeux et du carbonate de potasse, et que Berzelius regarde comme du *percarbure* de potassium.

Le *phosphore,* chauffé avec ce métal dans des vaisseaux fermés, donne un phosphure caustique, terne, brun-marron, facile à réduire en poudre, qui décompose l'eau en donnant naissance à de l'hypophosphite de potasse, à du phosphure d'hydrogène gazeux, et à du gaz hydrogène.

On peut aussi combiner directement le *soufre* et le potassium au moyen de la chaleur; cette combinaison se fait avec un grand dégagement de calorique et de lumière; le sulfure qui en résulte est un *persulfure.* Il existe plusieurs sulfures de potassium : 1° le *monosulfure* KS. Il est en cristaux incolores, d'une odeur et d'une saveur sulfureuses, très-soluble dans l'eau, et d'une réaction alcaline. L'oxygène le transforme en hyposulfite de potasse et en potasse libre sans le colorer; l'hyposulfite ne passe jamais à l'état de sulfite ni de sulfate; l'air atmosphérique agit de même, si ce n'est qu'au lieu de potasse libre, on obtient du carbonate de potasse; comme l'acide carbonique peut décomposer une partie du monosulfure, il arrive alors que la quantité d'hyposulfite produite est très-faible et qu'il se forme un carbonate; dans ce cas, l'eau est décomposée, l'oxygène oxyde le potassium, et l'hydrogène donne, avec le soufre, de l'acide sulfhydrique.

$$KS, CO^2, HO = KO, CO^2, HS.$$

Il peut même se faire que cet acide sulfhydrique soit décomposé par l'air pour former de l'eau et du soufre; ce dernier, se dissolvant dans la portion de monosulfure non altérée, lui donne une teinte jaune (Fordos et Gélis).

Préparation. On sature de la potasse par le gaz acide sulfhyrique; le sulfhydrate de monosulfure de potassium obtenu est transformé en monosulfure par une portion de potasse égale à celle qui avait été traitée par l'acide sulfhydrique.

Polysulfures. 1° *bisulfure,* KS^2; *trisulfure,* KS^3; *trisulfure plus sulfuré,* $KS^3\ 1/2$; *quadrisulfure,* KS^4; *quadrisulfure plus sulfuré,* $KS^4\ 1/2$; *quintisulfure,* KS^5 (voy. *Polysulfures* à la p. 285).

Du foie de soufre. On désigne sous ce nom le *quintisulfure* de *potassium* ou le *persulfure* uni à une certaine proportion de sulfate de potasse, s'il a été obtenu à une température élevée.

Il est solide, d'une couleur brune, dur, fragile et vitreux dans sa cassure; il est doué d'une saveur âcre, caustique et amère; il verdit le si-

rop de violettes ; il est très-soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune rougeâtre ; cette dissolution n'est que du quintisulfure de potassium et du sulfate de potasse ; si on la laisse à l'air, l'excès de soufre se précipite ; le sulfure restant en dissolution absorbe l'oxygène de l'air et passe à l'état d'*hyposulfite* de potasse (1). Le foie de soufre exposé à l'air en attire l'humidité, et éprouve des changements analogues à ceux que l'eau lui fait subir. (Voy. *Sulfures*, p. 282, pour les autres propriétés.)

Pour obtenir le foie de soufre, on chauffe ensemble dans un creuset du soufre pulvérisé et du carbonate de potasse ; on fait rougir le mélange pendant une heure environ, et on coule le produit sur une table de marbre ; on l'enferme dans des flacons bien secs, et on le conserve à l'abri du contact de l'air. Dans cette expérience, le soufre dégage l'acide carbonique du carbonate ; une partie de ce soufre s'empare de l'oxygène d'une portion de potasse pour passer à l'état d'acide sulfurique et former du sulfate de potasse avec la portion d'alcali non décomposée ; l'autre partie du soufre forme du persulfure avec le potassium provenant de la potasse décomposée.

$$\underset{\text{Potasse.}}{\underline{4\,KO}},\ \underset{\text{A. carboniq.}}{\underline{CO^2}},\ \underset{\text{Soufre.}}{\underline{16\,S}} = \underset{\text{A. carboniq.}}{\underline{4\,CO^2}},\ \underset{\text{Sulf. de potasse}}{\underline{KO,\,SO^3}},\ \underset{\text{Quintisulfure.}}{\underline{3\,KS^5}}$$

Si l'on a employé moins de soufre, on obtient un foie de soufre contenant un sulfure de potassium moins sulfuré que le quintisulfure.

S'il a été préparé en faisant bouillir une dissolution de potasse caustique avec un excès de soufre, il est formé d'hyposulfite de potasse et de quintisulfure de potassium.

$$\underset{\text{Soufre.}}{\underline{S^{12}}},\ \underset{\text{Potasse.}}{\underline{3\,KO}} = \underset{\text{Quintisulfure.}}{\underline{2\,KS^5}},\ \underset{\text{Hyposulfite de potasse.}}{\underline{KO,\,S^2\,O^2}}$$

Enfin MM. Fordos et Gélis ont prouvé que si le foie de soufre a été préparé à une température qui ne dépasse pas 180° ; il est composé de *polysulfure* de potassium et d'hyposulfite de potasse, *sans sulfate* (*Journal de pharmacie*, novembre 1846).

Le foie de soufre doit être regardé comme un des médicaments les plus utiles : pris à petite dose, il augmente la chaleur générale et les sécré-

---

(1) Parmi les divers sulfures de potassium, le monosulfure est le seul dont la dissolution aqueuse exposée à l'air ne laisse pas précipiter de soufre en se transformant en hyposulfite.

tions muqueuses, qui deviennent plus fluides; il produit souvent des nausées, des vomissements, etc.; à la dose de 4 ou 6 grammes, il agit comme un des plus violents caustiques; par conséquent son administration exige beaucoup de prudence. Il est employé avec le plus grand succès dans une foule de maladies cutanées, dartreuses, psoriques et autres, dans les scrofules, dans le croup, l'asthme, la coqueluche, les toux et les rhumatismes chroniques; la dose est de 20, 30 ou 40 centigrammes deux fois par jour. On l'administre rarement dissous dans l'eau, à cause de son odeur et de sa saveur désagréables. Chaussier a fait préparer un sirop qui peut être très-avantageux: on dissout 8 grammes de foie de soufre dans 250 grammes d'eau distillée de fenouil; on filtre la dissolution et on y ajoute 500 grammes de sucre; 32 grammes de ce sirop contiennent 30 centigrammes de persulfure. On peut aussi donner le foie de soufre dans du miel. On s'en sert souvent à l'extérieur; il fait la base du liniment sulfureux antipsorique de M. Jadelot; il est employé à préparer des douches et des bains sulfureux, il suffit pour cela d'en faire dissoudre 1 partie dans 1,000 parties d'eau. Navier l'avait proposé comme contre-poison des dissolutions d'arsenic, de plomb, de cuivre, de mercure, etc. J'ai prouvé que non-seulement il ne s'opposait pas aux effets de ces poisons, mais qu'il était dangereux de l'administrer, à raison de ses propriétés caustiques. L'expérience démontre chaque jour que le *bisulfure de calcium*, obtenu en faisant bouillir parties égales de soufre et de chaux vive dans l'eau, peut remplacer à merveille celui de potassium, dont je viens de faire l'histoire, surtout pour les applications externes: son emploi devrait donc devenir plus général, puisqu'il est moins dispendieux. Le foie de soufre préparé avec le carbonate de soude agit sur l'économie animale comme celui de potasse, et peut être employé dans les mêmes circonstances et aux mêmes doses. C'est le monosulfure de sodium qui constitue le composé sulfureux qui existe dans les *eaux de Barèges, de Cauterets*, etc.

Empoisonnement. A la dose de quelques grammes, s'il n'est pas vomi, il irrite, enflamme, ulcère et perfore les tissus du canal digestif; il produit, en outre, des accidents graves résultant de son absorption. Pour déceler le foie de soufre dans les matières vomies, dans celles que l'on trouve dans le canal digestif après la mort, dans les organes où il a été porté par absorption, et dans l'urine, on chauffe ces matières avec de l'acide acétique pur dans un matras auquel on adapte un tube recourbé, qui vient se rendre dans une dissolution d'acétate de plomb; quelques minutes suffisent pour qu'il se dégage du gaz acide sulfhydrique, lequel vient transformer l'acétate de plomb en *sulfure noir;* en même temps,

il se dépose du soufre dans le matras, et la liqueur contient de l'acétate de potasse (voy. *Potasse*, pour le procédé propre à constater la présence de cet alcali). Il faut ajouter que dans la plupart des cas, dans l'empoisonnement dont il s'agit, la membrane muqueuse de l'estomac est enduite d'une couche de soufre d'un blanc jaunâtre, parce qu'une partie du foie de soufre a été décomposée par les acides contenus dans l'estomac. Si la recherche médico-légale de ce poison n'avait lieu que lorsque le cadavre serait déjà pourri, il pourrait s'être développé de l'acide sulfhydrique dans les organes qui auraient subi la décomposition putride, ce qui compliquerait l'opération (voy. ma *Médecine légale*, t. III, 4e édit.).

Sulfhydrate de monosulfure de potassium, KS, HS. Il est anhydre; on peut l'obtenir en chauffant du potassium avec de l'acide sulfhydrique gazeux sec. S'il a été préparé en saturant une dissolution de potasse par l'acide sulfhydrique gazeux, il est en dissolution ou en gros prismes incolores à quatre ou six pans terminés par des pyramides à quatre ou six faces; sa réaction est alcaline; les acides en dégagent deux fois autant d'acide sulfhydrique que du monosulfure, sans qu'il y ait dépôt de soufre. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il attire d'abord l'humidité de l'air, puis l'oxygène, et finit par passer à l'état de polysulfure jaune, qui se transforme en hyposulfite de potasse incolore; sa dissolution aqueuse, chauffée, perd l'acide sulfhydrique et laisse du monosulfure de potassium. Il précipite les dissolutions salines de manganèse et de cuivre avec dégagement de gaz acide sulfhydrique; tandis que le monosulfure de potassium, qui précipite aussi ces dissolutions, ne donne lieu à aucun dégagement de gaz. On l'emploie comme réactif pour distinguer certaines dissolutions métalliques.

L'*iode* s'unit au potassium avec dégagement de beaucoup de chaleur et de lumière; l'iodure qui en résulte KI a une apparence nacrée et cristalline: il existe dans les fucus, dans certaines eaux minérales, dans les eaux mères des salins, etc. Purifié et convenablement évaporé, il est en cristaux cubiques d'un blanc laiteux, presque toujours opaques, quelquefois transparents, ou en octaèdres, d'une saveur âcre, piquante, facilement fusibles et se volatilisant à la température rouge; il est déliquescent et produit un abaissement considérable de température en se dissolvant dans l'eau. Cent parties d'eau à 10° en dissolvent 143 parties, tandis qu'à 120° c., c'est-à-dire à la température à laquelle la dissolution entre en ébullition, elles en dissolvent 221 parties. L'iodure de potassium est moins soluble dans l'alcool; on le reconnaîtra aux caractères des *iodures* et des sels de potasse.

Préparation. On verse une dissolution de potasse sur de l'iode; il se forme de l'iodure de potassium et de l'iodate de potasse que l'on évapore jusqu'à siccité, et que l'on calcine ensuite avec du charbon à une chaleur un peu au-dessous du rouge; le charbon enlève l'oxygène à l'acide iodique et à la potasse de l'iodate de potasse, et transforme celui-ci en iodure de potassium; d'où il résulte que l'on n'obtient pour résidu que de l'iodure de potassium et l'excès de charbon; on traite par l'eau, qui dissout l'iodure; on filtre et on fait cristalliser. Si l'on n'employait pas de charbon, on décomposerait également l'iodate de potasse en iodure de potassium; mais comme il faudrait une température plus élevée, et que l'iodure de potassium se volatiliserait à cette température, il est préférable de faire usage de charbon.

On le prépare aussi en décomposant le protoiodure de fer par le carbonate de potasse. Pour cela on place dans un matras 100 parties de limaille de fer, 30 d'iode et 500 d'eau distillée; on chauffe jusqu'à ce que la liqueur, de brune qu'elle est, devienne incolore. On filtre le protoiodure de fer ainsi obtenu, et on le décompose peu à peu par une solution de carbonate de potasse, qui précipite le fer à l'état de carbonate insoluble, tandis que l'iode se combine avec le potassium et forme un iodure soluble; on sépare ces deux produits par le filtre, et l'on obtient l'iodure de potassium par la concentration de la liqueur, sous forme de cristaux assez volumineux.

L'iodure de potassium simple ou *ioduré* est employé avec succès dans le traitement de la plupart des goîtres, dans certaines affections scrofuleuses, comme l'a prouvé le Dr Coindet, de Genève (voy. *Iode*, p. 69), et dans plusieurs formes de la syphilis. On en dissout 2 grammes 50 centigrammes dans 30 grammes d'eau distillée: on prescrit d'abord de 6 à 10 gouttes de solution dans une demi-tasse d'eau sucrée, trois fois par jour, augmentant ou diminuant cette dose selon ses effets. Toutefois il est préférable d'employer ce médicament à l'extérieur; on fait des frictions soir et matin sur la tumeur avec un morceau de pommade gros comme une noisette, composée de 2 grammes d'iodure de potassium et de 45 grammes de graisse de porc. J'engage le lecteur à consulter les mémoires du Dr Coindet, insérés dans les tomes XV, XVI et XVIII des *Annales de chimie et de physique*. On l'a également employé dans certains cas de cancers, de gonflement scorbutique des gencives, d'hypertrophie du cœur, etc. Il sert aussi en photographie.

Il a été quelquefois falsifié avec du *chlorure de potassium;* pour reconnaître cette altération, on se sert de l'azotate d'argent ammoniacal, qui donne un précipité d'iodure d'argent; on filtre, on sature l'ammoniaque

de la liqueur par de l'acide azotique, et il se précipite du chlorure d'argent. Si l'iodure de potassium était falsifié par du *carbonate de potasse,* on le mêlerait avec un lait de chaux ; il se précipiterait du carbonate de chaux; la liqueur filtrée contiendrait de la potasse libre ; en la traitant par des quantités petites et successives d'iode, celui-ci se dissoudrait sans la colorer, tandis que si l'iodure de potassium était pur, il serait coloré en brun. Si l'iodure contenait du *bromure* de *potassium,* le chlore liquide précipiterait d'abord l'iode, puis le brome ; en agitant le mélange dans un tube avec de l'éther, celui-ci viendrait à la partie supérieure, tenant le brome en dissolution, et serait d'un jaune orangé.

Le *brome* se combine avec le potassium et fournit un *bromure* kBr, en cubes ou en longs parallélipipèdes rectangulaires qui, étant chauffés, décrépitent et fondent sans se décomposer. On le prépare en dissolvant du brome dans la potasse ; la liqueur composée de bromure et de bromate est évaporée, le produit sec est calciné jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène ; en ce moment, le bromate se trouve transformé en bromure de potassium. On a employé ce sel comme antiscrofuleux et emménagogue.

Lorsqu'on agite le potassium dans un flacon plein de *chlore* gazeux, celui-ci est absorbé et solidifié, d'où il résulte qu'il y a dégagement de calorique et de lumière; il se forme du *chlorure de potassium.* Ce chlorure K Cl, connu autrefois sous le nom de *sel fébrifuge de Sylvius,* se trouve dans quelques liqueurs animales, dans les cendres des varechs, des feuilles et des tiges de tabac, et de plusieurs autres végétaux, et dans certaines eaux minérales. Il cristallise en cubes ou en prismes à quatre pans *anhydres,* d'une saveur piquante, amère, peu altérables à l'air ; il décrépite au feu, et fond si on le chauffe assez fortement, puis se volatilise. Cent parties d'eau à 0° en dissolvent 19,2 p. et 59,3 à 100°,6. Pendant sa dissolution dans l'eau, il produit un abaissement de température assez considérable : ainsi 1 partie de ce chlorure et 4 parties d'eau abaissent la température de 11°,4. Il est insoluble dans l'alcool. On l'a employé comme fondant dans la fabrication du verre, pour fabriquer l'alun, et pour transformer l'azotate de chaux des matériaux salpêtrés en azotate de potasse. Il a été regardé pendant longtemps comme apéritif, digestif, désobstruant, etc.; mais il est entièrement abandonné aujourd'hui.

Préparation (voy. p. 317, 1er ou 2e procédé).

Le *cyanogène,* chauffé avec du potassium dans une cloche courbe sur le mercure, donne du *cyanure* de *potassium* KCy. Il est le produit de l'art. Il cristallise en cubes *anhydres* ou en cristaux dérivant du cube ;

il répand une légère odeur cyanhydrique à l'air, par suite de la décomposition que déterminent l'humidité et l'acide carbonique. Il peut éprouver la fusion ignée sans se décomposer ; cependant, à une chaleur blanche, il se dégage de l'azote, et il reste du carbure de potassium. Il est très-soluble dans l'eau et il a une réaction fortement alcaline ; cette dissolution, exposée à l'air, donne de l'acide cyanhydrique, et finit par se transformer en carbonate de potasse. M. Pelouze a démontré qu'en la faisant bouillir, elle se transforme *lentement* en ammoniaque et en formiate de potasse. Les acides faibles décomposent le cyanure de potassium avec dégagement d'acide cyanhydrique. Il réduit par la voie sèche un grand nombre d'oxydes métalliques ; Liebig le regarde comme un des agents de réduction les plus puissants.

Préparation. On fait arriver de l'acide cyanhydrique dans une dissolution alcoolique de potasse (Wiggers) ; l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de la potasse. Si l'on emploie le procédé du Codex, qui consiste à décomposer le cyanure jaune de potassium et de fer à une température rouge, le cyanure de fer seul est décomposé et laisse du carbure de fer ; on traite le produit par l'eau, qui ne dissout que le cyanure de potassium ; mais celui-ci n'est pas aussi pur que celui qui a été obtenu par le procédé de Wiggers. Si l'on calcine les substances azotées, telles que le sang desséché, la fibrine, etc., avec du carbonate de potasse, le produit renferme une énorme proportion de carbonate et fort peu de cyanure. On prépare actuellement en grand, pour les besoins du commerce, le cyanure de potassium, d'après le procédé de Desfosses, en faisant arriver de l'air atmosphérique sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon.

Le cyanure de potassium agit sur l'économie animale comme l'acide cyanhydrique ; il est employé dans les mêmes circonstances et avec les mêmes précautions. S'il est pur, il est excessivement vénéneux ; celui que l'on obtient en calcinant les matières azotées est beaucoup moins actif et n'agit guère que par le carbonate de potasse, qu'il renferme en si grande quantité (voy. mon mémoire dans le *Journal de chimie médicale*, février 1843). Dans les arts, et notamment dans la dorure et dans l'argenture, on emploie le cyanure du commerce.

L'azote est sans action sur le potassium, en sorte que l'on peut très-bien conserver ce métal si oxydable dans ce gaz.

Le *silicium* se combine avec le potassium, et il en résulte un siliciure brun, sans éclat métallique.

Si l'on introduit un peu d'*eau* dans une éprouvette pleine de mercure, renversée sur la cuve de ce métal, et qu'on y fasse entrer un petit

fragment de potassium, la décomposition de l'eau aura lieu dans l'instant même où le métal sera en contact avec elle; le gaz hydrogène sera mis à nu, et le potassium, en s'emparant de l'oxygène, passera à l'état de protoxyde, susceptible de verdir le sirop de violettes. Cette expérience aura lieu avec un léger dégagement de lumière, si la température de l'eau est à 70° c., comme l'a prouvé M. Balcells, directeur du collége de pharmacie de Barcelone. Si, au lieu de faire réagir ces deux corps sans le contact de l'air, on jette quelques fragments de potassium dans une terrine pleine d'eau, le métal tourne, s'agite en tous sens, court à la surface du liquide, le décompose, et dégage une vive lumière; ce dernier phénomène ne dépend pas exclusivement, comme on l'avait cru avant les expériences de M. Balcells, de ce que la chaleur développée est assez forte pour enflammer le gaz hydrogène, puisqu'il a lieu à l'abri du contact de l'air; il tient à la fois à l'élévation de température produite par la combinaison de l'oxygène de l'eau avec le métal, et à ce que la combustibilité de l'hydrogène est augmentée par une petite quantité de potassium avec lequel il est uni. Si, lorsque le potassium s'agite sur l'eau, on le frappe fortement avec une spatule de bois ou de fer en cherchant à l'enfoncer vivement dans l'eau, il se produit une forte détonation, et il se dégage beaucoup de gaz hydrogène qui, s'élançant dans l'air, s'enflamme tout à coup par le moyen du feu qui éclate à la suite du frottement brusque qui a été opéré (Wagner).

Les oxydes de *phosphore* et d'*azote* sont décomposés à une température élevée, par le potassium, qui s'empare de leur oxygène et passe à l'état d'oxyde.

Les *acides* solides et gazeux, parfaitement desséchés, formés par l'oxygène et par un corps simple, tels que les acides borique, phosphorique, sulfureux, etc., sont décomposés en totalité ou en partie, à une température élevée, par le potassium, qui leur enlève tout l'oxygène qu'ils renferment; il en résulte des produits variables : l'acide *borique,* par exemple, donne du bore et du borate de protoxyde de potassium; avec l'acide carbonique, on obtient du carbone et du protoxyde de potassium; l'acide *phosphorique* fournit du protoxyde de potassium phosphoré, si le potassium est en excès; dans le cas contraire il donne du phosphate de protoxyde de potassium et du phosphore; le gaz acide *sulfureux* transforme le potassium en protoxyde, et le soufre est mis à nu; le gaz acide *azoteux* donne du protoxyde de potassium et du gaz azote, etc. Si les acides formés par l'oxygène contiennent de l'eau, celle-ci est décomposée, même à la température ordinaire, et il se forme du protoxyde de potassium hydraté (potasse), qui se combine avec l'acide non décomposé.

Les gaz acides *chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique sélenhydrique,* etc., sont décomposés à chaud par le potassium ; l'hydrogène est mis à nu, tandis que le chlore, le brome, l'iode, le soufre ou le sélénium forment avec le métal un chlorure, un iodure, un sulfure, etc. Si l'on met peu à peu de l'acide *fluorhydrique* liquide sur du potassium, le gaz hydrogène se dégage, et il se forme du fluorure de potassium ; la quantité d'hydrogène et de calorique dégagée est tellement grande et subite, qu'il y aurait une vive détonation si l'on employait beaucoup d'acide. Le potassium, à une température élevée, décompose le gaz *fluoborique*, et il en résulte du bore et du fluorure de potassium. On ignore quelle est l'action de ce métal sur le carbure d'hydrogène gazeux ; il décompose à chaud le *phosphure d'hydrogène,* met l'hydrogène à nu, et forme avec le phosphore un phosphure de couleur de chocolat.

Si l'on chauffe du *potassium* ou du *sodium* dans du gaz ammoniac jusqu'à ce que les métaux aient disparu ên entier, une partie du gaz sera absorbée et une autre décomposée ; il se dégagera un volume d'hydrogène égal à celui que le potassium ou le sodium donneraient avec de l'eau. Le produit résultant de cette action sera solide, couleur d'olive, décomposable par la chaleur en ammoniaque, en un mélange d'hydrogène et d'azote dans les proportions de H^3 Az, et en un corps graphiteux non fusible qui parait avoir pour formule K^3 Az, tandis que le corps olive serait K^3 Az, 2 H^3 Az.

Caractères distinctifs du potassium. 1° Ses propriétés physiques ; 2° son action sur l'eau, au contact de l'air et en vases clos ; 3° son action sur l'air à la température ordinaire.

Le potassium a été découvert par H. Davy en 1807.

Préparation. On l'obtient en décomposant la potasse (ou protoxyde hydraté de potassium) par plusieurs procédés. 1° On peut se servir de la pile, comme je l'ai dit : pour cela on creuse une cavité dans un fragment de potasse pure ; on y met du mercure, et on ne tarde pas à la décomposer ; l'oxygène de l'oxyde et de l'eau qu'il renferme se rend au fil positif, tandis que le fil négatif attire l'hydrogène, qui se dégage à l'état de gaz, et le métal, qui se combine avec le mercure ; on sépare celui-ci de cette combinaison en distillant le mercure. Lorsqu'on décompose ainsi la potasse, on ne peut se procurer qu'une petite quantité de métal.

2° Il n'en est pas de même lorsqu'on suit le procédé de Gay-Lussac et Thénard, qui consiste à décomposer cet oxyde hydraté par le fer à une température très-élevée, et mieux encore en employant le procédé de M. Brunner, qui est le seul suivi par le commerce aujourd'hui.

Ce procédé consiste à décomposer à une température élevée, dans une cornue de fer forgé, un mélange de 4 parties de tartre charbonné (carbonate de potasse et charbon) et d'une partie de charbon de bois. La cornue étant placée dans un bon fourneau à vent, on adapte à son col un canon de fusil destiné à conduire le potassium en vapeur dans une sorte de boîte en cuivre remplie d'huile de naphthe, où il se condense; dans la paroi externe, et vis-à-vis du col de la cornue, il y a un trou fermé par un bouchon qui permet d'introduire à volonté une tige de fer dans le tube lorsqu'il est obstrué; on distille le potassium obtenu dans un vase de fer, afin de le priver du charbon qu'il a entraîné avec lui. Ce procédé est le plus économique, parce que les matériaux employés sont peu coûteux, et qu'on peut l'exécuter assez en grand pour obtenir 120 à 150 grammes de métal à la fois; toutefois le potassium qui en provient est moins pur que celui qui a été préparé d'après la méthode de Gay-Lussac et Thénard. Cinq cents grammes d'un mélange fait avec 375 grammes de tartre charbonné et 125 grammes de charbon de bois fournissent de 30 à 40 grammes de potassium. C'est dans cette opération qu'il se forme du *croconate de potasse* et du *carbure de potassium*.

M. Clémens a proposé quelques modifications à cet appareil (voyez *Journ. de pharm.*, septembre 1847).

DES OXYDES DE POTASSIUM.

Ces oxydes sont au nombre de trois K^2O, KO, KO^3.

Sous-oxyde $= K^2O$. Il décompose l'eau sans inflammation et dégage deux fois moins d'hydrogène que le potassium; il s'enflamme à 25° ou 30°, et donne du protoxyde et du peroxyde. On l'obtient en exposant à l'air humide des plaques de potassium présentant une grande surface.

Protoxyde. Il existe dans la nature combiné aux acides; on le trouve aussi dans presque toutes les roches, dans le feldspath, et quelquefois en assez grande quantité dans la terre labourable et l'argile.

Lorsqu'il a été convenablement purifié et fondu, il est solide, anhydre, d'une belle couleur blanche, très-caustique, et plus pesant que le potassium; il verdit fortement le sirop de violettes, et rougit la couleur du curcuma. Il fond un peu au-dessous de la chaleur rouge, et ne peut être décomposé à aucune *température*. Il est décomposable par la pile électrique. Le gaz *oxygène* le transforme en peroxyde de potassium, à une haute température. L'*hydrogène*, le *bore* et le *carbone*, n'exercent aucune action sur lui. Le *phosphore* et le *soufre* s'y unissent, et donnent des

produits dont les propriétés sont analogues à celles du phosphure et du sulfure, décrits à la page 343.

Si l'on fait passer de la vapeur d'*iode* ou du *chlore gazeux* parfaitement secs à travers ce protoxyde chauffé jusqu'au rouge obscur, il est décomposé, et l'on obtient du gaz oxygène et de l'iodure ou du chlorure de potassium. Si l'on fait un mélange d'eau, d'*iode* et de ce protoxyde, l'eau se décompose; il se forme de l'acide iodique et de l'acide iodhydrique qui, en se combinant avec le protoxyde, donnent naissance à de l'iodate et à de l'iodure de potassium. L'eau saturée de protoxyde de potassium est également décomposée par le *chlore;* son hydrogène forme avec ce corps de l'acide chlorhydrique, tandis que son oxygène donne naissance à de l'acide chlorique, et l'on obtient par conséquent du chlorate et du chlorure de potassium (voy. p. 332). L'*azote* est sans action sur le *protoxyde de potassium.* L'*air* atmosphérique, à la température ordinaire, lui cède de l'eau et de l'acide carbonique, en sorte qu'il se forme du carbonate de protoxyde de potassium déliquescent; mais si la température est élevée, l'oxyde de potassium passe à l'état de peroxyde, qui ne tarde pas à être décomposé par l'acide carbonique, et il se produit encore le même sel. L'*eau* est absorbée par ce protoxyde avec dégagement de chaleur, et il en résulte de l'hydrate de protoxyde de potassium (potasse).

Il n'a point d'usages.

Il est formé de 83,10 de potassium et de 16,90 d'oxygène.

Préparation. On l'obtient : 1° en faisant agir le gaz oxygène desséché sur le métal, qui ne tarde pas à se transformer en protoxyde; on doit éviter d'employer l'air, qui contient toujours de l'acide carbonique; 2° en chauffant fortement l'azotate de potasse qui passe à l'état de peroxyde de potassium, lequel se transforme ensuite en oxygène et en protoxyde.

Potasse (*hydrate de protoxyde de potassium*), KO, HO.—La potasse jouit des mêmes propriétés *physiques* que le protoxyde de potassium; elle fond au-dessous de la chaleur rouge et se volatilise ensuite en produisant des vapeurs blanches. Soumise à l'action de la pile électrique, elle est décomposée. Chauffée à l'*air,* elle perd une portion de son eau et passe en grande partie à l'état de peroxyde; à la température ordinaire, l'*air* atmosphérique lui cède de l'eau, de l'acide carbonique, et la transforme en carbonate déliquescent. Le *charbon,* à une température rouge-cerise, décompose l'eau qu'elle renferme, et donne du carbure d'hydrogène gazeux et du gaz acide carbonique; celui-ci s'unit au protoxyde de potassium; si la chaleur est rouge blanc, la potasse est égale-

ment décomposée, et l'on obtient du carbure d'hydrogène, du gaz oxyde de carbone, et du potassium. Si l'on chauffe du *phosphore* et de la potasse, on obtient de l'hypophosphite de potasse et du phosphure de potassium; celui-ci est décomposé par l'eau de la potasse, et donne du phosphure d'hydrogène gazeux, spontanément inflammable.

Le soufre agit sur la potasse à la chaleur rouge brun, et fournit du *foie de soufre,* c'est-à-dire un mélange de quintisulfure de potassium et de sulfate de potasse (voy. p. 343).

Lorsqu'on fait réagir le *chlore* sur de la potasse solide légèrement chauffée, il se dégage de l'oxygène et de l'eau, et l'on obtient du chlorure de potassium. Si le chlore agit sur une dissolution de potasse peu concentrée, il se forme de l'*eau de Javelle,* dont les propriétés médicales sont les mêmes que celles du chlorure de soude (voy. *Soude*). Si la dissolution de potasse était concentrée, on obtiendrait du chlorate de potasse et du chlorure de potassium.

L'eau de Javelle, qui détruit énergiquement les couleurs végétales, sert au blanchîment. Elle est généralement considérée comme un composé de chlorure de potassium et d'hypochlorite d'oxyde de potassium.

$$\underbrace{2\,KO}_{\text{Potasse.}},\ \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}},\ \underbrace{KO,\,ClO}_{\text{Hypochlorite de potasse.}}$$

Plusieurs chimistes pensent qu'elle est formée de chlore et de chaux.

L'*iode* s'unit très-bien à la potasse pure et sèche, d'après M. Grouvelle; à une température rouge, il la décompose, et en dégage du gaz oxygène.

La *potasse* détermine dans la dissolution aqueuse du *cyanogène* la formation d'acides cyanhydrique et carbonique, qui se combinent avec elle, et il se dégage de l'ammoniaque. Si l'alcali a été employé en excès, il ne se forme pas de dépôt brun, parce que la matière qui le constitue est soluble dans l'alcali, auquel elle communique cependant cette couleur. Si, au lieu de potasse, on faisait agir sur le cyanogène de l'ammoniaque liquide, on obtiendrait, entre autres produits, de l'acide oxalique et une substance blanche cristalline, qui paraît être de l'*urée*.

La potasse absorbe l'eau avec dégagement de calorique et s'y dissout en très-grande quantité; l'hydrate formé contient cinq équivalents d'eau; la dissolution est incolore, caustique, et susceptible de cristalliser en rhomboèdres pointus, dont les arêtes sont ordinairement remplacées par des faces; quelquefois ce sont des octaèdres groupés ensemble, par exemple, lorsque après avoir concentré une dissolution de potasse on

la laisse longtemps en repos dans un vase clos et dans un endroit frais; ces cristaux mis dans le vide perdent de l'eau et deviennent 2 KO, 3 HO. Elle s'empare subitement du gaz acide carbonique de l'atmosphère, et se transforme en carbonate *déliquescent*. Les acides peuvent se combiner avec elle et former des sels de potasse, en général solubles, que j'examinerai après avoir fait l'histoire du peroxyde. Les acides carbazotique, perchlorique, tartrique et fluorhydrique silicé, précipitent pourtant la potasse.

Lorsqu'on chauffe dans un creuset de l'acide silicique et de la potasse, ces deux corps se combinent et donnent des silicates, qui, selon les proportions d'acide ou de base qu'ils contiennent, offrent des propriétés différentes. La potasse attaque l'alumine, le verre et la porcelaine; aussi doit-on éviter de la concentrer dans des vases faits avec ces sortes de matières.

Caractères distinctifs de la potasse pure. 1° Elle verdit le sirop de violettes, 2° elle n'est point troublée par l'acide carbonique, 3° elle est précipitée en blanc par l'acide perchlorique et par l'acide fluorhydrique silicé; 4° le chlorure de platine la précipite en jaune-serin; le précipité est dur, cristallin, grenu, et adhérent aux parois du verre; 5° l'acide tartrique en excès forme dans ses dissolutions un précipité blanc cristallin, 6° le sulfate d'alumine y détermine aussi un précipité blanc cristallin de sulfate double d'alumine et de potasse.

Elle est formée de 83,99 de protoxyde et de 16,01 d'eau.

La potasse pure est souvent employée dans les laboratoires comme réactif. Son action caustique est tellement forte, qu'on ne l'a presque jamais employée à l'intérieur; on l'a cependant administrée, très-étendue, dans la gravelle, les coliques néphrétiques, les scrofules, la lèpre, etc. La potasse dont on se sert pour ouvrir les cautères, et qui, par cela même, porte le nom de *pierre à cautère,* contient le plus ordinairement : 1° potasse; 2° carbonate, sulfate de potasse et chlorure de potassium; 3° acide silicique; 4° oxydes de fer et de manganèse, qui cependant s'y trouvent accidentellement.

Empoisonnement. Lorsqu'il s'agira de déceler la potasse dans les matières vomies ou dans celles que l'on trouvera dans le canal digestif après la mort, on s'assurera que la masse suspecte rétablit la couleur bleue du papier de tournesol rougi par un acide, même après l'avoir fait bouillir, c'est-à-dire après avoir dégagé l'ammoniaque qu'elle pouvait renfermer; puis on l'évaporera jusqu'à siccité. Lorsque le produit sera froid, on l'agitera pendant huit à dix minutes avec de l'alcool pur et concentré, qui dissoudra une portion de potasse; on fera bouillir pendant quelques mi-

nutes; on filtrera, on évaporera jusqu'à siccité, et on carbonisera le produit dans un creuset d'argent; la cendre sera successivement traitée par l'alcool froid très-concentré, qui dissoudra la potasse non transformée en carbonate, puis par l'eau distillée, afin de dissoudre le carbonate de potasse qui s'est produit en assez grande quantité pendant l'incinération; ces dissolutions de potasse seront facilement reconnues, à l'aide des réactifs, surtout si on les a concentrées. Ce procédé est fondé sur ce que les sels de potasse qui existent habituellement dans les aliments et dans les liqueurs animales ne sont pas dissous par l'alcool *concentré* dans les conditions précitées; il faut pourtant en excepter l'acétate de potasse et les autres sels à acide organique, qui se décomposeraient par l'incinération en laissant du carbonate de potasse: aussi ne doit-on jamais affirmer qu'il y a eu empoisonnement par la potasse, si le commémoratif, les symptômes et les lésions de tissu, n'autorisent pas les experts à tirer une pareille conclusion.

Le meilleur moyen de neutraliser la potasse dans l'estomac consiste à faire prendre aux malades de l'eau légèrement vinaigrée.

Extraction. On obtient la potasse en décomposant le carbonate de potasse *pur* par la chaux vive. On prépare d'abord le carbonate en projetant par cuillerées, dans une bassine de fonte presque rouge, un mélange pulvérulent fait avec 1 partie d'azotate de potasse *pur* et 2 parties de crème de tartre (bitartrate de potasse); ces deux sels se décomposent avec dégagement de calorique et de lumière, et il y a formation d'eau, d'acide carbonique, de gaz azote, etc.; le résidu blanc est du *carbonate de potasse,* contenant peut-être un peu de tartrate ou d'azotate de potasse. Dans cette expérience, l'oxygène de l'acide azotique se combine avec l'hydrogène et le carbone de l'acide tartrique, et la potasse des deux sels s'unit à l'acide carbonique provenant de l'action de l'oxygène sur le carbone. Alors on fait bouillir ce carbonate de potasse avec 7 parties d'eau (Liebig), et avec un poids de chaux *vive* hydratée égale au sien, que l'on ajoute par petites parties, jusqu'à ce que celle qui a été mise précédemment se soit changée en une poussière sableuse, se déposant facilement, et jusqu'à ce que l'on n'obtienne plus de précipité par l'eau de chaux dans un peu de liqueur filtrée (1); il se forme du carbonate de chaux insoluble, et la potasse reste en dissolution; après quelques

(1) Si l'on n'employait que 4 parties d'eau, on n'obtiendrait point de potasse caustique, puisque celle-ci, si elle est en dissolution concentrée, décompose le carbonate de chaux, et lui enlève l'acide carbonique (Liebig).

heures d'ébullition, on passe à *travers une toile*, et on fait bouillir le précipité qui reste sur la toile, avec une nouvelle quantité d'eau, afin de dissoudre toute la potasse. Alors on la fait évaporer à grand feu jusqu'en consistance de sirop dans une bassine d'argent, et on la coule dans une autre bassine d'argent bien sèche; on la concasse et on la renferme sur-le-champ dans des flacons bouchés à l'émeri. La potasse *à la chaux* ainsi obtenue sera plus pure que la potasse dite *à l'alcool*, préparée par les moyens ordinaires, si l'on a pris les précautions suivantes; elle sera surtout remarquable par l'absence de chlorures. 1° Il faut que l'azotate de potasse ait été cristallisé un assez grand nombre de fois pour ne pas retenir la moindre trace de chlorures; 2° le carbonate de chaux doit être du marbre de Carrare, lavé avant et après la calcination pour le débarrasser des chlorures qu'il renferme habituellement; 3° les liqueurs doivent être filtrées à travers une toile exempte de chlorures, et non à travers du papier blanc, attendu que celui-ci, blanchi par du chlorure de chaux, cèderait une portion de chlore à la potasse; 4° la potasse ne doit pas être fondue dans la bassine d'argent, sans quoi elle renfermerait une portion notable de ce métal.

M. Artus a proposé en 1846, pour avoir du carbonate de potasse pur, de transformer le carbonate du commerce en acétate, d'humecter celui-ci, et de le laisser à l'air jusqu'à ce qu'il soit tombé en *déliquium*; les sels étrangers se déposent; on décante; on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on décompose l'acétate solide dans un creuset de Hesse chauffé au rouge. Ce procédé est plus économique que les autres. (*Journ. de chim. méd.*, juin 1846.)

Si, comme on le fait habituellement et à tort, on se sert de potasse du commerce, composée de carbonate et de sulfate de potasse, de chlorure de potassium, d'acide silicique, d'oxydes de fer et de manganèse, et quelquefois d'un peu de carbonate de soude, on doit la soumettre aux mêmes opérations : on la fait dissoudre dans l'eau, et on la traite par la chaux vive hydratée, qui ne lui enlève que l'acide carbonique; en sorte que le liquide provenant de ce traitement est formé de potasse et des autres produits que je viens de nommer. Ce liquide, étant évaporé jusqu'à siccité, donne la potasse à la chaux (pierre à cautère), dont on peut extraire par l'alcool la potasse, et qui porte alors le nom de potasse à l'alcool; à la vérité, cette potasse impure contiendrait de la soude, si le carbonate du commerce renfermait du carbonate de cette base.

Peroxyde de potassium $= KO^3$.—Il est constamment le produit de l'art; sa couleur est jaune verdâtre, sa texture cristalline; il est caustique et

verdit le sirop de violettes ; il est très-facilement décomposé par presque tous les corps simples non métalliques, qui lui font perdre de l'oxygène et le ramènent à l'état de protoxyde.

Il est décomposé par l'eau, qui le transforme en potasse, en dégageant de l'oxygène.

$$\underset{\text{Peroxyde de potassium.}}{\underline{KO^3}},\ \underset{\text{Eau.}}{\underline{HO}} = \underset{\text{Protoxyde de potassium.}}{\underline{KO}},\ \underset{\text{Eau.}}{\underline{HO}},\ \underset{\text{Oxygène.}}{\underline{O^2}}$$

Préparation. On fait chauffer le métal avec un excès de gaz oxygène pur, dans une cloche courbe et sur le mercure.

DES SELS DE POTASSE.

Les sels de potasse sont constamment formés par le protoxyde de potassium : le peroxyde ne peut se combiner avec les acides sans perdre de l'oxygène. Ils sont tous solubles dans l'eau (1). Ils ne sont pas précipités pas les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque. Ils ne dégagent point d'ammoniaque lorsqu'on les triture avec un des oxydes de la première classe. Ils sont tous précipités en jaune-serin par la dissolution de chlorure de platine : le précipité, composé de chlorure de potassium et de platine, ne se formerait pourtant pas si les dissolutions étaient étendues ; j'ajouterai encore que l'iodure et le sulfure de potassium précipitent le sel de platine, le premier en rouge vineux plus ou moins foncé, et l'autre en noir, ce qui dépend de l'action qu'exercent l'iode et le soufre sur le chlorure de platine : si l'on veut obtenir le précipité jaune-serin avec ces deux sels, il faut préalablement les décomposer par le chlore, et verser le chlorure de platine dans le chlorure formé. Agités avec une dissolution concentrée de sulfate d'alumine, les sels de potasse dissous se troublent et se transforment en alun (sulfate d'alumine et de potasse) qui se précipite sous forme de petits cristaux. Ils sont précipités en blanc par l'acide perchlorique et par un excès d'acide tartrique, et en jaune cristallin par l'acide carbazotique. L'acide fluorhydrique silicé y fait naître un précipité blanc gélatineux, composé d'hydrofluosilicate de potasse. Les sels de potasse jouissent d'ailleurs, comme tous les autres sels de cette classe, des propriétés indiquées à la page 341.

(1) Le carbazotate de potasse exige 260 parties d'eau à 15° c. pour se dissoudre entièrement ; le perchlorate, le bitartrate, et l'hydrofluate silicé de potasse, sont peu solubles.

Carbonate, KO, CO^2. — Il est très-répandu dans la nature ; il entre dans la composition des cendres de presque tous les végétaux, particulièrement de ceux qui sont ligneux, quoiqu'il n'existe pas tout formé dans les plantes; en effet, celles-ci contiennent de la potasse unie à des acides acétique, malique, oxalique, tartrique, etc., sels qui se transforment en carbonate de potasse pendant la calcination des végétaux. Ce carbonate fait la base des diverses espèces de potasse du commerce, connues sous les noms de *potasse de Russie, d'Amérique, de Trèves, de Dantzick, des Vosges,* enfin de *potasse perlasse*. Il est solide, d'une couleur blanche ; sa saveur est âcre et caustique ; il verdit le sirop de violettes; il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, il est même déliquescent. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 83,12 de ce sel anhydre, et 205,11 à 135°; si le sel est cristallisé, 100 p. d'eau à 0° en dissolvent 131,15, et à 135°, 526,10. Il est susceptible d'absorber une assez grande quantité de gaz acide carbonique, qui sature la potasse et lui fait perdre presque toute sa causticité; il est fusible un peu au-dessus de la chaleur rouge, et ne se décompose pas à une température élevée. Il est décomposé par le charbon à une température rouge, et fournit entre autres produits le *potassium* (voy. p. 352). On peut l'obtenir cristallisé en abandonnant à elle-même sa dissolution très-concentrée; les cristaux $KO, CO^2, 2HO$, contiennent deux équivalents d'eau. Il est employé dans les laboratoires. La potasse du commerce, dont il fait la majeure partie, a des usages nombreux : on s'en sert dans la fabrication du verre, du savon mou, de l'alun, du salpêtre et du bleu de Prusse, dans l'opération de la lessive, etc.

Le carbonate de potasse est regardé par les médecins comme apéritif, diurétique et fondant ; il est utile dans les fièvres quartes avec engorgement des viscères du bas-ventre, dans l'hydropisie passive atonique, principalement quand le malade urine peu, dans les engorgements de la rate, du foie, dans ceux des mamelles, surtout lorsqu'ils sont anciens ; dans les scrofules, le carreau, dans la goutte et les rhumatismes anciens, etc. On l'administre aux adultes depuis 1 jusqu'à 4 ou 6 grammes, dans du vin blanc ou dans d'autres boissons apéritives; 8, 10, 12 gouttes suffisent quand on veut le donner en potion, surtout aux enfants. Pris en dissolution concentrée, il est vénéneux, même à petite dose, propriété qu'il doit à l'excès de potasse qu'il renferme.

Préparation. Dans les laboratoires, on prépare ce sel au moyen du nitre et du tartre (voy. p. 356), ou mieux encore en calcinant le bitartrate de potasse; on l'obtient aussi en chauffant dans un creuset de platine le bicarbonate de potasse ; dans tous les cas, il est plus pur que par le procédé suivant, qui est employé en grand. On fait brûler

les bois jusqu'à ce qu'ils soient réduits en cendres; on traite celles-ci par l'eau bouillante, qui dissout le carbonate et le sulfate de potasse, le chlorure de potassium, une certaine quantité d'acide silicique, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse; on évapore la liqueur jusqu'à siccité, et on chauffe la masse ou le *salin* jusqu'au rouge pour détruire quelques matières charbonneuses avec lesquelles elle pourrait être mêlée : on donne au produit le nom de *potasse du commerce.* M. Becquerel a vu que les cendres de bois vert fournissent une proportion plus grande de *salin* que les cendres de bois sec; la différence est surtout marquée pour les cendres de fougère (*Journ. de pharm.,* octobre 1832). En général la moyenne du salin est d'un dixième du poids des cendres (1). Les plantes herbacées en donnent plus que les plantes ligneuses, les feuilles en fournissent plus que les branches, et l'écorce plus que le tronc.

Bicarbonate, $KO, 2CO^2, HO$. — Ce sel n'existe pas dans la nature ; il est sous forme de prismes tétraèdres rhomboïdaux, incolores, terminés par des sommets dièdres; sa saveur est faible et alcaline; il verdit légèrement le sirop de violettes; 100 p. d'eau à 0° dissolvent 17,56 de ce sel anhydre, et 19,61 de sel cristallisé; à 70° la solubilité est de 39,57 p. pour le premier, et de 45,24 pour le second. Il est insoluble dans l'alcool et inaltérable à l'air. Chauffé à l'état solide jusqu'à 100°, il perd son eau, la moitié de son acide, et devient *carbonate;* lorsqu'on chauffe sa dissolution, il se transforme en *sesquicarbonate* ou en *carbonate* (voy. p. 327). Il est employé comme réactif; on s'en sert rarement en médecine, et cependant il devrait être préféré au précédent, 1° parce

(1) M. Peisier a réuni dans le tableau suivant les proportions des substances qui entrent dans la composition des potasses du commerce.

	Potasse DE TOSCANE.	Potasse DE RUSSIE.	Potasse D'AMÉRIQUE.	Potasse PERLASSE.	Potasse DES VOSGES.
Sulfate de potasse. . . .	18,47	14,11	15,32	14,38	33,84
Chlorure de potassium.	0,95	2,09	8,15	3,64	9,16
Carbon. de potasse. . .	74,10	69,61	68.07	71,38	38,63
Carbonate de soude. . .	3,01	3,09	5,85	2,31	4,17
Résidu insoluble. . . .	0,65	1,21	3,35	0,44	2,66
Humidité.	7,28	8,82		4,56	5,34
Acides phosphoriq., silicique, chaux, perte.	0,54	1,07		3,29	1,20
	100,00	100,00		100,00	100,00

qu'il jouit des mêmes propriétés médicales à un plus haut degré; 2° parce qu'étant presque saturé d'acide carbonique, il n'est pas aussi caustique. Il a été administré avec succès, ainsi que le carbonate, pour prévenir la formation des calculs vésicaux, et même pour dissoudre le gravier. Il est purgatif à la dose de quelques grammes.

Préparation. On le prépare en faisant passer du gaz acide carbonique sur du carbonate de potasse obtenu par la calcination du tartre, et mélangé avec le charbon produit par la calcination et seulement humecté. L'absorption du gaz se fait avec tant de rapidité, et la chaleur produite pendant cette réaction est si élevée, qu'il est nécessaire de refroidir le vase dans lequel elle a lieu; l'abaissement de la température indique la fin de l'opération. On dissout alors la masse dans l'eau; on filtre, et par l'évaporation de cette liqueur on obtient le bicarbonate en beaux cristaux; l'opération dure plusieurs jours, et elle n'est terminée que lorsqu'il se forme des cristaux dans la dissolution du carbonate. Si l'on veut préparer ce sel en même temps que les bicarbonates de soude et d'ammoniaque, on doit mettre la dissolution de carbonate d'ammoniaque dans le dernier flacon, parce qu'une portion de ce sel est entraînée par le gaz.

Sesquicarbonate, $2\,KO,\ 3\,CO^2$. — On l'obtient en faisant bouillir pendant quelque temps le bicarbonate (voy. p. 360). Ses caractères tiennent de ceux du carbonate et du bicarbonate.

Oxalate de potasse, $KO, C^2\,O^3$. — Il cristallise en rhomboïdes aplatis, terminés par des sommets dièdres, doués d'une saveur fraîche et amère, efflorescents par un temps chaud, et solubles dans trois fois leur poids d'eau froide; il n'a point d'usages. On l'obtient directement en saturant l'acide par la base.

Bioxalate (sel d'oseille), $KO,\ 2\,C^2\,O^3,\ 3\,HO$. — Ce sel se trouve dans quelques espèces du genre *rumex,* principalement dans les *acetosella,* dans les *oxalis,* dans les tiges et les feuilles du *rheum palmatum,* etc. Il cristallise en petits parallélipipèdes blancs, opaques, d'une saveur très-acide, inaltérables à l'air, moins solubles dans l'eau que le quadroxalate. Quarante parties d'eau froide et six d'eau bouillante dissolvent une partie de ce sel. Il est insoluble dans l'alcool. Le sel d'oseille est employé pour aviver la couleur du carthame ou le rouge végétal, pour préparer l'acide oxalique et divers oxalates, pour enlever les taches d'encre, parce qu'il dissout facilement le sesquioxyde de fer, etc. Bérard a prouvé que souvent le sel d'oseille du commerce est du quadroxalate de potasse.

Préparation. On met dans l'eau le *rumex acetosella* ou l'*oxalis acetosella* pilés ; quelques jours après, on les presse fortement ; on chauffe le suc qui en provient, on le mêle avec de l'argile, on le laisse pendant un jour ou deux dans une cuve en bois, on le décante lorsqu'il est clair, et on l'évapore dans une chaudière de cuivre pour le faire cristalliser : les cristaux obtenus sont redissous et fournissent, par de nouvelles cristallisations, du bioxalate de potasse pur. Cinq-cents parties de *rumex* donnent 4 parties de sel.

Quadroxalate, $KO, 4C^2O^3, 7HO$. — Il est moins soluble que le bioxalate. On l'obtient en dissolvant le précédent dans l'acide azotique ou chlorhydrique, et en évaporant la liqueur, ou bien en saturant 1 partie d'acide par du carbonate de potasse, et en ajoutant au mélange 3 parties d'acide oxalique. On trouve aujourd'hui ce sel dans le commerce.

Sulfate (sel de Duobus, sel polychreste de Glaser, arcanum duplicatum, potasse vitriolée, etc.), KO, SO^3. — On le trouve dans les cendres des végétaux ligneux, dans les mines d'alun de la Tolfa et de Piombino, dans certaines eaux minérales et dans quelques fluides animaux. Il est sous forme de cristaux blancs, qui sont des prismes courts à six ou à quatre pans, surmontés de pyramides à six ou à quatre faces *anhydres ;* sa saveur est légèrement amère. Le charbon le transforme en sulfure de potassium (voy. p. 322). Il est inaltérable à l'air ; il fond au-dessus du rouge-cerise, après avoir décrépité. Cent parties d'eau à 0° en dissolvent 8,5 ; à 25°, 12,7 p., et à 100°, 25,3. Combiné avec le sulfate acide d'alumine, il forme de l'alun : il sert encore dans la fabrication du salpêtre pour transformer l'azotate de chaux en azotate de potasse. On l'emploie en médecine, à la dose de 30 ou 50 grammes, dissous dans une tisane acidulée, comme purgatif, principalement dans certaines affections que plusieurs praticiens regardent comme des métastases laiteuses, dans les maladies chroniques du foie, etc. ; on le donne aussi quelquefois en lavement à la dose de 24 ou 30 grammes. Il fait partie de la poudre tempérante de Stahl.

Préparation. On l'obtient par le deuxième procédé (voy. p. 317), ou bien en chauffant jusqu'au rouge le sulfate acide de potasse qui provient de la décomposition du nitre par l'acide sulfurique.

Bisulfate, $KO, 2SO^3, HO$. — Ce sel est le produit de l'art ; il a une saveur aigre, piquante ; il rougit fortement les couleurs bleues végétales. Il cristallise en aiguilles fines et brillantes ou en prismes incolores ; chauffé à 200°, il entre en fusion sans perdre son eau ; si on le chauffe plus fortement, il abandonne un équivalent d'acide sulfurique, ainsi que l'eau,

et redevient sulfate neutre KO SO^3. L'alcool concentré le ramène aussi à l'état de sulfate neutre. Il est soluble dans 4 parties d'eau froide et dans 2 d'eau bouillante. Il est sans usages.

Préparation. On dissout 2 parties de sulfate de potasse dans une partie d'acide sulfurique monohydraté. Si l'on dissolvait le sulfate neutre dans une quantité d'acide qui ne serait que la moitié de celle qu'il renferme, on obtiendrait un sel cristallisé ayant pour formule 4KO SO^3, SO^3, HO.

Chlorate, KO, ClO^5. — Ce sel est constamment le produit de l'art; il est sous forme de lames rhomboïdales, fragiles, brillantes, ou de prismes oblongs, ou d'aiguilles *anhydres,* suivant la manière dont il a été préparé, d'une belle couleur blanche; sa saveur est fraîche, piquante et un peu acerbe. Soumis à l'action du feu dans une cornue de verre à laquelle on adapte un tube recourbé pour recueillir les gaz, il entre en fusion à 400°, bout, laisse dégager une très-grande quantité de gaz oxygène, et il ne reste dans la cornue que du *chlorure de potassium* (voy. p. 39); d'où il suit que l'oxygène obtenu provient à la fois de l'acide chlorique et de la potasse; 100 parties de ce sel fournissent 38,88 de ce gaz. Il est inaltérable à l'air, à moins que celui-ci ne soit très-humide; dans ce cas, il s'humecte un peu et jaunit. Mis sur les charbons ardents, il en active la flamme en leur cédant de l'oxygène. Lorsqu'on le triture avec du soufre dans un mortier, il détone avec une très-grande violence. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 3,33 parties de ce sel, et à 104,78; 60, 24 p. On l'emploie, 1° pour obtenir le gaz oxygène et les briquets oxygénés, qui ne sont que des allumettes soufrées avec une pâte préparée avec parties égales de ce sel et de soufre, et une dissolution de gomme; il suffit de toucher l'extrémité de ces allumettes avec de l'amiante imbibée d'acide sulfurique concentré pour qu'elles prennent feu; on a remplacé avantageusement ces allumettes par les suivantes. 2° Pour faire les allumettes *allemandes,* qui ne sont que des allumettes ordinaires soufrées, portant à leur extrémité un mélange de phosphore, de chlorate de potasse et de gomme, et recouvertes d'un vernis qui empêche l'oxydation du phosphore; il suffit, pour leur faire prendre feu, de les frotter contre un corps dur et rugueux. 3° Pour obtenir l'acide perchlorique, etc. On l'a administré comme antisyphilitique, mais il est aujourd'hui généralement abandonné.

Préparation. M. Calvert a fait connaître (voyez les comptes rendus de l'Académie des sciences du 27 mai 1850) un procédé à la fois économique et expéditif pour préparer ce sel. On fait un mélange

de 5 ½ équivalents de chaux vive et d'un équivalent de potasse caustique; on y fait passer *à chaud* un courant de chlore; il se produit du chlorure de calcium et du *chlorate de potasse*: ainsi, par l'emploi de la chaux, on évite l'énorme perte de la potasse, qui, dans les procédés ordinaires, est transformée en chlorure de potassium. En employant 100 parties de potasse sans addition de chaux, on obtient 43 parties de chlorate de potasse; tandis qu'avec la même quantité de potasse et 6 équivalents de chaux, on en obtient 220 parties. Il importe, pour opérer avec avantage, d'agir sur des liqueurs assez concentrées: ainsi une dissolution aqueuse, contenant pour 1,000 parties 34 parties de potasse réelle, donnera, avec 6 équivalents de chaux, 130 parties de chlorate; tandis que dans les mêmes conditions, une dissolution aqueuse, renfermant 58,75 de potasse, fournira 158 parties de chlorate. Ces données conduisent au mode de préparation que voici : on dissout 102,33 parties de potasse caustique dans 1,000 parties d'eau; on ajoute 6 équivalents de chaux ou 431 parties, et l'on *chauffe* graduellement jusqu'à 50°, puis on fait passer un courant rapide de chlore jusqu'à saturation, qui porte, par suite de l'action chimique, la température à 90°; on filtre, on évapore jusqu'à siccité, puis on reprend par l'eau bouillante, et on laisse refroidir; il se dépose 220 parties de chlorate de potasse, le chlorure de calcium étant resté dans la dissolution.

Perchlorate de potasse, $KO, Cl O^7$. — Il est le produit de l'art. Il est solide, incolore, neutre, légèrement amer, inaltérable à l'air, soluble dans 55 parties d'eau à $15° + 0°$, insoluble dans l'alcool, détonant à peine lorsqu'on le broie avec du soufre et avec la plupart des autres corps avides d'oxygène, décomposable par le feu en oxygène et en chlorure de potassium, laissant dégager son acide sans que la liqueur jaunisse lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique étendu du tiers de son poids d'eau, à 140°. La forme de ses cristaux paraît dériver de celle de l'octaèdre.

Préparation. On l'obtient en décomposant le chlorate de potasse par l'acide sulfurique étendu; cette préparation est dangereuse.

Eau de Javelle (voy. p. 354).

Azotate (*nitre, salpêtre*). $KO, Az O^5$. — Il existe dans la nature; quoique peu abondant, il est disséminé çà et là, ce qui fait qu'on le trouve souvent; il existe aussi dans différentes parties de l'Espagne, de l'Amérique, et principalement de l'Inde, à la surface des murs humides et dans les lieux bas, obscurs et exposés aux émanations des animaux, tels que le sol des écuries, des bergeries, etc. Suivant l'abbé Fortis, il se

trouve dans la pierre calcaire des grottes del Pulo de Molfetta. Il entre dans la composition de plusieurs plantes appelées *nitreuses :* telles sont la bourrache, la buglosse, la ciguë, la pariétaire, etc.

L'azotate de potasse purifié est blanc, inodore; sa saveur fraîche, piquante, finit par laisser un arrière-goût amer. Il cristallise en prismes à six pans terminés tantôt par des sommets dièdres, tantôt par des pyramides hexaèdres, ou en octaèdres cunéiformes; ces cristaux, demi-transparents, offrent souvent des cannelures, et ne contiennent point d'eau de cristallisation, quoiqu'ils retiennent un peu d'eau d'interposition. Il est inaltérable à l'air. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion vers 300° c. bien avant de rougir; si la température à laquelle il est soumis est plus élevée, il se transforme d'abord en azotite en perdant de l'oxygène, puis se décompose complétement, et donne du gaz oxygène, du gaz azote, de la potasse anhydre et du peroxyde de potassium. Si, après l'avoir fondu dans un creuset, on y ajoute par petites parties $1/_{128}$ de son poids de soufre sublimé, et qu'on le coule, on obtiendra le *cristal minéral* ou le *sel de Prunelle,* qui n'est autre chose que de l'azotate de potasse mêlé d'une petite quantité de sulfate de potasse; ce dernier sel a été formé, aux dépens du soufre et de l'oxygène, d'une portion d'acide azotique, ainsi que d'une certaine quantité de potasse. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 13,32 de ce sel, tandis que 100 parties d'eau à 97,7 en dissolvent 236. A 115°,9, la dissolution nitrée est en pleine ébullition, et alors 100 parties d'eau ont dissous 335 parties de ce sel (Lepage). Il active singulièrement la flamme des divers corps avides d'oxygène, comme je l'ai dit en parlant des azotates.

Usages. On se sert du nitre pour obtenir les acides azotique et sulfurique, et plusieurs préparations antimoniales employées en médecine, telles que l'antimoine diaphorétique, le fondant de Rotrou, etc.; pour préparer le flux blanc et le flux noir (mélange de nitre et de tartre); on l'emploie encore dans l'analyse de quelques mines, enfin il sert à faire la poudre. Il est regardé par les médecins, lorsqu'il est étendu de beaucoup d'eau, comme sédatif, tempérant, et surtout comme rafraîchissant et diurétique; on l'emploie avec succès dans les fièvres ardentes, dans les fièvres intermittentes, principalement dans les vernales, dans certains cas d'ictère, dans la dernière période des inflammations aiguës et intenses des voies urinaires, dans le commencement des gonorrhées bénignes, etc. On le fait prendre ordinairement depuis 30 centigrammes jusqu'à 4 grammes, dans un litre de petit-lait, de chicorée, d'oseille, etc.; quelquefois aussi, dans les fièvres aiguës, on donne quatre ou cinq fois par jour un bol, composé de 10 centigrammes de nitre et de 20 cent.

de camphre. Le cristal minéral est quelquefois substitué au nitre dans ces sortes de prescriptions. A la dose de 20 à 30 grammes, solide ou *dissous dans peu de véhicule,* il produit des évacuations par haut et par bas; il agit puissamment sur le système nerveux, en déterminant la paralysie, des convulsions, et l'inflammation des tissus du canal digestif. On l'emploie avec succès pour détruire la matière organique, dans les recherches médico-légales relatives à l'arsenic.

Préparation. Les opérations que l'on pratique pour extraire le nitre varient suivant la nature du terrain qui le contient. Si le sel se trouve en grande quantité, on traite la terre par l'eau, et on fait évaporer la dissolution saline pour obtenir des cristaux de nitre : ce procédé est mis en usage dans l'Inde. Si, comme il arrive plus ordinairement, le terrain renferme peu d'azotate de potasse et beaucoup d'azotates de chaux et de magnésie, on transforme ces deux sels en azotate de potasse, afin de s'en procurer une plus grande quantité.

On a beaucoup disserté sur la cause de la production naturelle des azotates de potasse, de chaux, de magnésie, etc. Personne ne conteste que le concours des bases qui font partie de ces sels ou d'autres oxydes forts est indispensable pour que la nitrification s'opère; on reconnaît aussi la nécessité de l'air, d'une certaine quantité d'humidité, et d'une température de 15° à 25°; mais on n'a pas été d'accord sur le degré d'influence des matières animales, considérées par les uns comme *indispensables,* et par les autres comme *utiles* seulement. Or voici ce que l'expérience démontre à cet égard : *il est très-rare qu'il se produise un azotate là où il n'existe pas de substances azotées ;* quand cela a lieu, l'oxygène et l'azote de l'air se combinent sous l'influence de l'électricité atmosphérique, en présence des carbonates alcalins et calcaires, pour former de l'acide azotique et ultérieurement des azotates. Quand, au contraire, ce qui est la règle, des substances animales dissoutes ou suspendues dans l'eau séjournent sur des carbonates alcalins ou terreux, il se produit de l'ammoniaque aux dépens de l'azote et de l'hydrogène de ces substances; cet alcali ne tarde pas à se transformer en acide azotique, en présence de l'oxygène de l'air, et sous l'influence des corps divisés et des substances animales, et l'acide ainsi formé s'unit aux bases des carbonates alcalins et terreux (1). On peut ajouter que la petite quantité d'azotate

(1) On sait, par les expériences de Kuhlmann, qu'il se forme de l'acide azotique quand on fait passer à une température rouge sombre, sur de la mousse de platine, du gaz ammoniac et du gaz oxygène. $H^3 Az, O^8 = Az O^5, 3 HO$. On sait

d'ammoniaque contenu dans l'air transforme aussi en azotates de chaux et de magnésie une portion des carbonates de ces bases; le carbonate d'ammoniaque résultant de cette décomposition donne une nouvelle quantité d'acide azotique, parce que l'ammoniaque est en présence de l'oxygène de l'air et de corps poreux.

Il existait autrefois des *nitrières artificielles,* dans lesquelles on obtenait l'azotate de potasse en mêlant des matières animales azotées avec des carbonates de chaux et de magnésie pulvérisés, et même avec des carbonates alcalins : l'air, agissant sur ces mélanges, produisait des azotates de chaux et de magnésie, que l'on transformait ensuite en azotate de potasse en ajoutant des sels de potasse. Aujourd'hui que les droits d'entrée sur les salpêtres étrangers sont considérablement diminués, il n'y a plus d'intérêt à continuer cette industrie.

On donne le nom de *plâtras* à des substances pierreuses provenant de la démolition des vieux bâtiments, et douées d'une saveur fraîche, âcre et piquante : c'est dans ces plâtras que l'on trouve les azotates de potasse, de chaux et de magnésie dont je viens de parler; ils renferment en outre des chlorures de calcium, de magnésium, de sodium, etc. Les plus riches en azotate sont ceux que l'on trouve à la partie inférieure des bâtiments, cependant ils n'en contiennent guère que 5 p. 100 de leur poids. Les analyses qui ont été faites prouvent que la dissolution des plâtras renferme :

Azotate de potasse.	25
Azotate de chaux.	33
Azotate de magnésie.	5
Chlorure de sodium.	5
Chlorures de calcium, de magnésium, et azotate d'ammoniaque.	32

Lixiviation. On dispose, à côté les uns des autres et sur trois rangs, trente-six tonneaux percés, près de leur partie inférieure et latérale, d'un trou de 15 millimètres de diamètre, que l'on peut fermer à volonté au moyen d'un robinet ou d'une cheville; on introduit dans chacun de ces tonneaux un seau de plâtras en petits fragments, que l'on a soin de maintenir, à l'aide d'une douve, à une certaine distance du trou, qui serait obstrué sans cette précaution; on met par-dessus un

aussi que certaines substances organiques peuvent agir comme la mousse de platine; ainsi Th. de Saussure a produit de l'eau rien qu'en mettant du fumier dans un mélange de gaz oxygène et hydrogène.

boisseau de cendres (1), et on achève de les remplir avec de la poudre de plâtras passée à travers une claie. On verse de l'eau dans les tonneaux de la première bande ou du premier rang; on la laisse pendant quelques heures, puis on la fait écouler en ouvrant le robinet : cette eau contient une certaine quantité de sels en dissolution, et porte le nom d'*eau de cuite;* on la met à part. Il est évident que le plâtras n'est pas complétement épuisé par cette première lixiviation; on le traite de la même manière par une nouvelle quantité d'eau, qui dissout encore des sels, mais en moindre quantité; on laisse écouler le liquide, et on remet de l'eau sur le résidu pour l'épuiser complétement. Ces deux dernières eaux de lavage, moins chargées que l'*eau de cuite,* sont ensuite versées successivement sur la seconde bande de tonneaux, où elles se saturent; on agit sur cette bande comme sur la première, et l'on en fait autant sur la troisième; en sorte qu'au bout d'un certain temps le plâtras contenu dans les divers tonneaux se trouve privé des sels solubles, et l'on a obtenu une très-grande quantité d'*eau de cuite;* cette eau marque plus de 5 degrés à l'aréomètre de Baumé.

Évaporation. On fait évaporer les eaux de cuite dans une chaudière de cuivre jusqu'à ce qu'elles marquent 25 degrés à l'aréomètre de Baumé. Pendant l'évaporation il se forme des écumes que l'on sépare, et un dépôt boueux qui se ramasse dans un petit chaudron placé au fond de la chaudière, que l'on peut enlever de temps en temps au moyen d'une corde.

Décomposition. On verse dans la liqueur évaporée du sulfate de potasse, qui transforme l'azotate de chaux et le chlorure de calcium en azotate de potasse et en chlorure de potassium solubles, et en sulfate de chaux presque insoluble; on y ajoute un excès de dissolution concentrée de potasse du commerce, qui précipite la magnésie de l'azotate et du chlorure, ainsi que les dernières portions de chaux, si la totalité des sels calcaires n'a pas été décomposée par le sulfate de potasse, et qui transforme l'azotate d'ammoniaque en azotate de potasse et en carbonate d'ammoniaque; ce dernier se volatilise pendant la concentration des liqueurs: en sorte que la dissolution renferme alors 1° l'azotate de potasse qui se trouve dans le plâtras, et celui qui provient de la décomposition des azotates de chaux, d'ammoniaque et de magnésie; 2° le chlorure de potassium formé aux dépens des chlorures de calcium et de magnésium; 3° le chlorure de sodium faisant partie du plâtras; 4° un peu de sulfate

(1) J'ai déjà dit que les cendres contiennent du carbonate et du sulfate de potasse et du chlorure de potassium solubles.

de chaux; 5° une petite quantité de sels de chaux et de magnésie non décomposés. On met cette dissolution toute chaude dans des cuviers appelés *réservoirs*, et on la tire à clair au moyen de robinets adaptés aux cuviers; on lave le dépôt, et on réunit les eaux de lavage à la dissolution que l'on reçoit dans une chaudière; on procède de nouveau à l'évaporation : la petite quantité de sulfate de chaux et une assez grande quantité de chlorure de sodium se déposent; on les enlève avec des écumoirs, et on les laisse égoutter dans des paniers d'osier placés au-dessus de la chaudière. Lorsque la liqueur marque 42 degrés à l'aréomètre, on la met dans des vases de cuivre, où elle cristallise par le refroidissement; on décante l'eau mère, on lave le sel avec de l'eau de cuite, on le fait égoutter, et on le livre au commerce sous le nom de *salpêtre brut*, *nitre de première cuite;* il est formé d'environ 75 parties d'azotate de potasse et de 25 parties d'un mélange de beaucoup de chlorure de sodium, d'une petite quantité de chlorure de potassium, et de sels de chaux et de magnésie *déliquescents*.

Raffinage du salpêtre. On fait bouillir dans une chaudière 30 parties de nitre brut avec 6 parties d'eau; l'azotate de potasse et les sels déliquescents, beaucoup plus solubles que les chlorures de sodium et de potassium, se dissolvent, tandis que ceux-ci restent *presque en totalité* au fond de la chaudière; on les enlève; on ajoute 4 parties d'eau à la dissolution; on clarifie la liqueur par la colle, et on la met, lorsqu'elle est encore chaude, dans de grands bassins en cuivre peu profonds; on l'agite, pour hâter le refroidissement et la cristallisation; on obtient par ce moyen une poudre cristalline formée de nitre et d'une petite quantité des autres sels. Pour achever la purification de ces cristaux, on les met en contact avec des eaux chargées d'azotate de potasse et avec de l'eau ordinaire, qui dissolvent presque la totalité des sels étrangers et n'agissent point sur le nitre; en sorte qu'il suffit de laisser écouler la solution pour avoir le *nitre du commerce*, que l'on fait sécher.

DE LA POUDRE.

On connaît plusieurs espèces de poudre : celle de guerre, de chasse, de mine, de fusion, etc.; elles doivent toutes être considérées comme des mélanges de nitre, de soufre et de charbon, dans des proportions diverses. Voici ces proportions :

	Poudre de guerre.	Poudre de chasse.	Poudre de mine.
Salpêtre.	75,0	78	62
Charbon.	12,5	12	18
Soufre.	12,5	10	20

Après avoir fait choix de nitre pur non déliquescent, de soufre qui a été distillé, mais en bâton, et de charbon sec, sonore, léger et récent, comme celui de bourdaine, de peuplier, de tilleul, de marronnier, de sapin, etc., on en pèse les quantités nécessaires, on les pile séparément, et on les tamise; alors on procède aux diverses opérations. 1° *Mélange.* Il se pratique dans un atelier qui porte le nom de *moulin à pilon,* et qui offre plusieurs mortiers dans lesquels on humecte d'abord également le charbon; on introduit ensuite le salpêtre et le soufre, et on ajoute une certaine quantité d'eau qui s'oppose à la volatilisation des matières pulvérisées; on remue le tout avec la main, et on procède au battage au moyen de pilons que l'on met en mouvement par un courant d'eau. Proust pense que le charbon de chènevotte doit être préféré aux autres espèces, parce qu'il est moins cher et qu'il se mêle plus facilement avec le nitre et le soufre. 2° *Grenage.* Lorsque la poudre a subi l'opération que l'on appelle rechange, qu'elle a été battue pendant quatorze heures environ (suivant Proust, deux heures de battage suffisent), et qu'elle est sous forme d'une pâte humide, on la grène; on la fait sécher pendant un jour ou deux, et on la fait passer successivement dans deux tamis de peau, dont le premier est appelé *guillaume,* et le second *grenoir;* celui-ci offre des trous dont le diamètre est égal à celui des grains de poudre que l'on cherche à obtenir; enfin on la fait passer dans un troisième tamis appelé *égalisoir,* et même dans un quatrième : ces tamis ne livrent passage qu'au poussier et au fin grain. 3° *Séchage.* On étend une couche de poudre d'une certaine épaisseur sur des toiles placées dans une chambre dont la température est à 50° ou 60°, et dans laquelle on fait arriver de l'air. La poudre de mine n'est soumise à aucune autre opération; il n'en est pas de même de celle de chasse et de guerre. 4° *Époussetage.* On fait passer la poudre ainsi desséchée à travers un tamis de crin très-fin pour la débarrasser du poussier qui s'est formé pendant la dessiccation. Ici se bornent les manipulations propres à fournir la poudre de guerre; il n'en est pas de même de la poudre de chasse. 5° *Lissage.* Avant d'être lissée, cette poudre, qui n'a été que grenée, est soumise à une dessiccation superficielle en l'exposant pendant une heure au soleil; on l'époussette, puis on la place dans des tonnes qui tournent sur leur axe et qui sont mises en mouvement par un courant d'eau. Ces tonnes offrent à leur intérieur quatre barres carrées qui servent à augmenter les frottements du grain.

Que se passe-t-il dans la détonation de la poudre?... Lorsque sa température est assez élevée, l'acide azotique de l'azotate de potasse est décomposé par le charbon et par le soufre, qui lui enlèvent une plus ou

moins grande quantité d'oxygène, le transforment en *gaz azote* (1), et donnent naissance à du *gaz acide carbonique* et à du sulfure de potassium.

KO, AzO^5	,	C^3	,	S	=	KS	,	Az	,	$3\,CO^2$
Azotate de pot.		Charbon.		Soufre.		Sulfure de potassium.		Azote. 2 volumes.		A. carbonique. 6 volumes.

Indépendamment de ces trois produits, il se forme aussi du gaz oxyde de carbone, du gaz acide sulfhydrique, du carbure d'hydrogène gazeux, du sulfure de carbone gazeux, du sulfate et du carbonate de potasse, du cyanure de potassium, et il se dégage de la vapeur d'eau, auparavant *interposée* entre les molécules du nitre.

C'est à la rapidité avec laquelle ces substances solides passent à l'état de gaz, et par conséquent à leur augmentation de volume, qu'il faut attribuer la force avec laquelle la poudre lance le mobile.

D'après M. Braddock, le résidu de la combustion d'une poudre composée de 75 parties d'azotate de potasse, de 13 $\frac{1}{3}$ de charbon de bois, et de 11 $\frac{2}{3}$ de soufre, aurait fourni 46,83 de sulfate de potasse, 26,73 de carbonate de potasse, 15,34 d'azotate de potasse, 6,65 de sulfure de potassium, 1,52 d'acide sulfhydrique, 6,60 de charbon non brûlé, et 2 de matières terreuses (*Journ. de pharm.*, décembre 1836).

Lorsqu'on fait un mélange de 3 parties d'azotate de potasse, de 2 parties de carbonate de la même base (potasse du commerce), et de 1 partie de soufre, on obtient une espèce de *poudre fulminante* qu'il suffit de faire chauffer pendant quelques minutes dans une cuiller à projection pour faire détoner; cette explosion est due principalement au dégagement subit du gaz azote, du gaz oxyde d'azote, du gaz acide carbonique, et de la vapeur d'eau, produits dont on concevra la formation en se rappelant la théorie que je viens de donner.

Si l'on fait un mélange de 3 parties d'azotate de potasse, de 1 partie de soufre et de 1 partie de sciure de bois, on obtient la *poudre de fusion,* ainsi appelée parce qu'il suffit d'en recouvrir un morceau de cuivre et de la mettre en contact avec un corps enflammé pour que le métal soit fondu dans le même instant. Il y a dans cette expérience dégagement de beaucoup de chaleur, production de flamme, et formation de sulfure de cuivre, plus fusible que le métal.

(1) MM. Colin et Taillefert ont prouvé qu'il n'y avait production de bioxyde d'azote qu'autant que la combustion de la poudre était lente.

M. Augendre prepare une poudre de *guerre* avec une partie de cyanure jaune de potassium et de fer cristallisé, une de sucre blanc et deux de chlorate de potasse. Cette poudre s'enflamme avec la plus grande facilité par le contact d'un corps chauffé au rouge ou enflammé; son effet dynamique étant très-considérable, on pourrait, d'après M. Augendre, faire tenir un plus grand nombre de coups dans les caissons d'artillerie, réduire le diamètre et augmenter l'épaisseur des obus, bombes, etc. Toutefois cette poudre a l'inconvénient d'oxyder les armes en fer. (*Journ. de pharm.*, avril 1850.)

Arsénite de potasse $2KO, AsO^3$. — Cet arsénite se prépare directement: on met de l'acide arsénieux en poudre dans un ballon; on y verse une dissolution de potasse, mais en ayant soin de maintenir toujours un excès d'acide; on fait bouillir pendant quinze ou vingt minutes, en agitant de temps en temps; ensuite on filtre pour séparer l'excès d'acide arsénieux, et l'on fait rapprocher la liqueur jusqu'en consistance de sirop. Il ne faudrait pas évaporer jusqu'à siccité, car alors le sel se transformerait en arséniate par la décomposition de l'eau, et il se dégagerait de l'hydrogène.

Cet arsénite est blanc, alcalin, difficillement cristallisable et déliquescent. Il faut le conserver dans un flacon bouché à l'émeri.

Il fait la base de la liqueur arsenicale de Fowler, en usage contre la lèpre et les dartres rebelles. On l'emploie aussi à la préparation des arsénites insolubles.

Arséniates de potasse. — L'acide arsénique s'unit en deux proportions avec la potasse.

L'*arséniate neutre* contient, pour un équivalent d'acide, deux équivalents de base, $2KO, AsO^5$; on le prépare en ajoutant au biarséniate autant de base qu'il en contient. Il paraît incristallisable et déliquescent.

Le biarséniate $KO\,AsO^5, 2HO$ cristallise en prismes à quatre pans terminés par des pyramides à quatre faces. Il est inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid. On l'obtient en chauffant jusqu'au rouge, dans un creuset, 1 partie d'acide arsénieux et 1 $\frac{1}{3}$ partie d'azotate de potasse; on dissout le résidu dans l'eau et l'on évapore.

Il est sans usages.

Il existe encore un arséniate basique $= 3KO, AsO^5$. Il cristallise en aiguilles fines déliquescentes.

Sulfhydrate de monosulfure de potassium (voy. p. 346).

DU SODIUM. Na. **Équivalent.** = 287,2.

Le sodium n'existe pas dans la nature à l'état de pureté; il fait partie de quelques sels de soude que l'on trouve assez abondamment.

Il jouit des mêmes propriétés physiques que le potassium, excepté que sa couleur ressemble à celle du plomb, et que son poids spécifique est de 0,972. Il fond à la *température* de 90° et ne se volatilise qu'au-dessus du rouge naissant. Il a fort peu d'action sur le gaz *oxygène* à froid; mais si on élève la température, il fond, absorbe ce gaz avec dégagement de calorique et de lumière, et passe à l'état de sesquioxyde. Son action sur l'*air* est la même que celle qu'exerce le potassium, mais elle est moins vive; il faut, pour la constater, agiter le métal dans un têt que l'on fait chauffer; en outre, le protocarbonate de sodium qui se produit est efflorescent, tandis que celui de potassium est déliquescent. L'*hydrogène* et le *bore* ne se combinent pas avec le sodium.

Sulfure de sodium. L'action du soufre sur le sodium est analogue à celle qu'il exerce sur le potassium : on peut donc obtenir plusieurs sulfures (voy. p. 343).

Le *monosulfure de sodium*, Na S, 9 HO, est sous forme de prismes droits à quatre pans, incolores, terminés par des sommets à quatre faces; sa saveur est âcre, sulfureuse et amère; il n'a aucune odeur sensible tant qu'il a été privé du contact de l'air; sa réaction est alcaline. Il est déliquescent et par conséquent très soluble dans l'eau; sa dissolution ne jaunit pas avec l'acide arsénieux, à moins qu'on n'y ajoute un acide; l'argent métallique très-divisé ne lui enlève point de soufre; le sulfate de manganèse pur donne un dépôt rose couleur de chair, qui est du sulfure de manganèse, et la liqueur ne retient que des traces de sulfate.

On l'obtient en recevant dans la soude (lessive des savonniers) marquant 36 degrés à l'aréomètre de Baumé un courant de gaz acide sulfhydrique; il se produit d'abord un sulfhydrate de monosulfure hydraté; mais en évaporant la liqueur avec soin, on élimine l'excès d'acide sulfhydrique, et il ne reste que le monosulfure cristallisé. Il est inutile de dire que, pendant l'action de l'acide sulfhydrique, l'hydrogène de celui-ci se combine avec l'oxygène de l'oxyde de sodium pour former de l'eau, et que le soufre et le sodium s'unissent. On emploie le monosulfure de sodium pour préparer les eaux sulfureuses artificielles; il remplace avantageusement en médecine le foie de soufre (voy. *Eaux sulfureuses*, p. 392).

Le phosphore agit sur le sodium comme sur le potassium (voy. p. 343).

Lorsqu'on élève la température du sodium, et qu'on le met en contact avec du *chlore* gazeux, il s'en empare, passe à l'état de *chlorure,* et il y a dégagement de calorique et de lumière. Ce *chlorure* (sel commun Na Cl) existe abondamment dans les eaux de la mer, de certains lacs et d'un très-grand nombre de sources; on en trouve des masses en Pologne, en Hongrie, en Russie, en Espagne, en Angleterre, en Allemagne, en France, etc.; dans ces cas, il est presque toujours coloré en jaune, en rouge, en brun, en violet, etc.

Il cristallise en cubes *anhydres,* d'une saveur fraîche, salée; toutefois, si on l'avait fait cristalliser entre — 10 et — 15°, il serait en tables hexagonales symétriques qui contiendraient 4 équivalents d'eau d'après Mitscherlich, et 6 équivalents d'après Fuchs. Il est inaltérable à l'air lorsqu'il est pur et que l'air n'est pas très-humide; chauffé, il décrépite, fond un peu au-dessus de la chaleur rouge, et se volatilise sous forme de fumée sans subir d'altération. Cent parties d'eau à 15° en dissolvent 35,81 et seulement 40,38 à 109°,7; d'où il suit qu'il n'est guère plus soluble dans l'eau bouillante. On l'emploie pour saler les viandes et les mets, pour préparer la soude artificielle, l'acide chlorhydrique, le chlore, le sel ammoniac; on s'en sert comme engrais, pour produire le vernis de certaines poteries, etc. On l'administre en médecine comme fondant, à la dose de 2 à 4 grammes dans un litre d'eau; il a été employé avec avantage dans les engorgements du foie, de la rate, du mésentère, et dans une foule d'affections scrofuleuses, dans les maladies cutanées, etc. Je l'ai vu quelquefois réussir, sous forme de lavement, dans les douleurs rhumatismales des lombes.

Préparation. On se procure ce chlorure, 1° en l'arrachant du sol lorsqu'il est en masses, et en le dissolvant dans l'eau pour le faire cristalliser s'il est impur; 2° en traitant convenablement les eaux salées. *A.* Dans les pays chauds, on fait arriver les eaux de la mer (1) dans des marais sa-

---

(1) L'eau de la mer de l'Océan atlantique. est composée, d'après Bouillon-Lagrange et Vogel, pour 1 litre: d'acide carbonique, 0,230 lit.; de chlorure de sodium, 26,6 î6 grammes; de chlorure de magnésium, 5,853; de sulfate de magnésie, 6,465; de sulfate de chaux, 0,150; de carbonates de chaux et de magnésie, 0,200. Murray a encore trouvé, dans une de ses analyses, 0,78 de chlorure de calcium et 3,50 de sulfate de soude. L'eau de la mer contient aussi de l'iodure de potassium, des bromures, d'autres sels de potasse, et même des traces de potasse, d'après Laurens. MM. Malagutti, Durocher et Sarzeau, ont constaté tout récemment la présence de l'*argent* dans l'eau de la mer de l'Océan, et celle du *cuivre* et du *plomb* dans des *fucus* qui puisent dans l'eau de mer les principes dont ils sont formés (*Journ. de pharm.*, avril 1850). — L'eau de la *mer Morte,* prise à l'ex-

lants, sorte de bassins très-larges, très-peu profonds, favorisant par conséquent l'évaporation, tapissés d'argile, et communiquant entre eux : à mesure que l'eau s'évapore, on en ajoute de nouvelle. Lorsque le sel est cristallisé, on le retire, et on le laisse égoutter pour le débarrasser, autant que possible, des sels déliquescents, et le dessécher. L'évaporation dure ordinairement depuis le mois d'avril jusqu'au mois de septembre, et la dessiccation n'est complète qu'au bout de plusieurs mois. Le sel obtenu par ce procédé est diversement coloré, parce qu'il est intimement mêlé avec l'argile qui tapisse le fond des bassins. Dans le département de la Manche, on profite des hautes marées, des nouvelles et des pleines lunes, pour baigner une certaine quantité de sable que l'on a préalablement disposé sur les bords de la mer. Lorsque l'eau se retire, le sable se dessèche, et se trouve recouvert d'une plus ou moins grande quantité de sel ; on l'enlève et on le fait dissoudre dans de l'eau de mer, qui, par ce moyen, se trouve plus chargée ; on la fait évaporer dans des bassins de plomb placés sur le feu, et l'on obtient du sel blanc. *B.* Dans les pays froids, on tire parti de la propriété qu'a l'eau salée de ne se congeler que bien au-dessous de zéro : en effet, l'eau de la mer peut être considérée comme un mélange d'eau douce et d'eau fortement salée ; celle-ci ne se congèle pas, tandis que l'autre se solidifie à cette température ; donc, on peut, en la soumettant à un froid de 1° ou de 2° — 0, en geler une grande portion, et avoir de l'eau liquide fortement salée, qu'il suffit de chauffer pour obtenir le sel cristallisé. *C.* Dans les climats tempérés, on élève, à l'aide de pompes, les eaux qui ne sont pas trop chargées de sel, et on les verse sur des fagots pour que le liquide se divise, présente plus de surface, et s'évapore en partie ; alors on le fait chauffer pour en obtenir des cristaux. *D.* Si les eaux contiennent 14 ou 15 centièmes de sel, on les fait évaporer dans des chaudières de fer ; il se dépose du sulfate de chaux que l'on enlève, et le sel cristallise.

On exploite aujourd'hui l'eau de deux sources salées, celle de Schœnebeck en Prusse, qui est riche en chlorure de sodium, et celle de Moutiers en Savoie, qui est pauvre. Voici la composition de *cent* parties d'eau de ces sources.

---

trémité septentrionale du lac, non loin de l'embouchure du Jourdain, a fourni à M. Marchand, pour 1 litre ou bien pour 1,000 parties : chlorure de calcium, 2,891 grammes ; chlorure de magnésium, 10,543 ; chlorure de potassium, 1,398 ; chlorure de sodium, 6,578 ; chlorure d'aluminium, 0,018 ; bromure de magnésium, 0,2507 ; sulfate de chaux, 0,088 ; acide silicique, 0,003 (*Journal de pharmacie*, septembre 1849).

	SCHOENEBECK.	MOUTIERS.
Chlorure de sodium.	9,623	1,058
Sulfate de soude.	0,249	0,100
— de magnésie.	0,012	0,055
— de chaux.	0,339	0,251
— de potasse.	0,014	»
Chlorure de magnésium.	0,083	0,030
— de potassium.	0,007	»
— de fer.	»	0,010
Carbonate de chaux.	0,026	0,076
— de fer.	0,001	0,012
Acide carbonique libre.	»	0,075

Aucun de ces procédés ne fournit du chlorure de sodium pur; il contient quelquefois de l'iodure de potassium, et toujours d'autres sels déliquescents, ainsi que des sulfates de chaux, de magnésie, etc., comme on peut s'en convaincre en versant dans sa dissolution un carbonate alcalin soluble, qui en précipite du carbonate de chaux, de magnésie, et quelquefois aussi du carbonate de fer. Il faut, pour le purifier, le traiter par le carbonate de soude et le faire cristalliser de nouveau en évaporant la dissolution : alors on obtient une multitude de petits cubes qui se réunissent de manière à former des pyramides quadrangulaires creuses.

Le sel marin a été falsifié par les débitants en y ajoutant de l'eau, du sel des salpêtriers, le sel retiré de la soude de varech, du sulfate de soude, ou du sulfate de chaux, du chlorure de potassium, ou des matières terreuses. L'acide arsénieux a été trouvé dans quelques échantillons de sel, mais il n'y était qu'accidentellement et probablement par suite d'une méprise (1).

(1) Profitant des observations déjà anciennes faites par Scheele, Grenn, Wollaston, etc., M. Balard a eu l'heureuse pensée d'exploiter en grand les eaux mères des marais salants, et ses recherches ont amené les résultats les plus avantageux. Il suffit de concentrer dans des chauffoirs ces eaux mères, jusqu'à ce qu'elles marquent 33, 34 ou 35 degrés, pour obtenir une quantité *considérable* de sulfate de soude. Dans une seule saline dont la surface d'évaporation est de 200 hectares, et qui laisse cristalliser 20 millions de kilogrammes de sel marin, on obtient plus de 600 mille kilogrammes de *sulfate de soude* (M. Balard porte à 2,500,000 kilogrammes la quantité de ce sulfate qui s'y concentre). Voici la théorie de cette opération : l'eau mère contient du sulfate de magnésie et du chlorure de sodium; le premier de ces sels, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se dépose surtout pendant la nuit; le chlorure de sodium, presque aussi soluble à chaud qu'à froid, se dépose en petite quantité pendant le jour; maintenant, si l'on mêle ces deux sels, et que l'on ajoute une certaine quantité de chlorure de sodium, il suffira de les dissoudre, et d'abandonner la dissolution *concentrée* à l'action

Mis en contact avec l'eau *froide*, le *sodium* la décompose sans s'enflammer, lors même qu'il a le contact de l'air; tandis que j'ai dit que, dans ce dernier cas, le potassium dégageait une vive lumière. Ce phénomène doit paraître d'autant plus extraordinaire, que pendant la décomposition de l'eau par le sodium, la température s'élève davantage que lorsqu'on fait usage de potassium; il dépend, suivant M. Balcells, de ce que l'hydrogène, pouvant dissoudre le potassium, est susceptible de s'enflammer à une température beaucoup plus basse que dans le cas où il est pur, comme lorsqu'on agit avec le sodium. Si, au lieu de mettre le *sodium* en contact avec l'eau froide, on le place sur de l'*eau* à 40°, même dans des vaisseaux clos, il se dégage une *vive lumière,* et si l'expérience se fait à l'abri du contact de l'air, l'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau ne subit aucune altération : l'élévation de température dépend uniquement de la combinaison de l'oxygène de l'eau avec le sodium (Balcells). On peut aussi faire brûler le sodium sur l'eau froide, en ne laissant pas le globule se mouvoir à la surface du liquide, parce qu'alors il y a moins de déperdition de chaleur. Si, lorsqu'il s'agite sur l'eau, on le frappe fortement, il se comporte comme le potassium (voy. p. 350).

Il exerce sur les *acides* précédemment étudiés la même action que le potassium; il agit de même sur les carbures et les phosphures d'hydrogène gazeux. Le gaz *ammoniac* se comporte avec lui comme avec le potassium, mais il est absorbé et décomposé en plus grande quantité.

Chauffé avec du *potassium* dans une capsule contenant de l'huile de naphte, il donne un alliage qui est toujours plus fusible que le sodium, et qui, suivant les proportions des métaux qui le composent, peut être liquide à 0° et plus léger que l'huile de naphte. Cet alliage exposé à l'air

---

du froid pendant l'hiver dans les cristallisations ordinaires de la saline, pour qu'ils se décomposent de manière à donner du sulfate de soude qui se dépose, et du chlorure de magnésium qu'on fait écouler.

Pour retirer les sels de *potasse* des eaux mères des salants, on prend les eaux dont on a déjà extrait le chlorure de sodium et le sulfate de magnésie, et on les fait évaporer à l'aide des rayons solaires; les cristaux que l'on obtient sont formés de sulfate de potasse et de magnésie. M. Balard a obtenu d'une saline de 200 hectares 200 mille kilogrammes de ce sel double, dans lequel le sulfate de potasse entrait pour 90,000 kilogrammes. Il suffit de mêler le sel double à du sulfate d'alumine pour former de l'*alun,* ne contenant pas sensiblement de fer. On peut encore, en traitant ce sel double par du carbonate de chaux et du charbon, obtenir du carbonate de potasse (voy. *Soude artificielle*). On prévoit déjà les immenses avantages que l'industrie peut retirer du travail de M. Balard.

en attire l'oxygène; mais le potassium absorbe beaucoup plus rapidement ce gaz que le sodium; en sorte que l'on peut mettre cette propriété à profit pour débarrasser le sodium d'une petite quantité de potassium qu'il contient quelquefois.

Caractères distinctifs du sodium. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'eau froide et chaude, au contact de l'air et en vases clos; 3° son action sur l'air à la température ordinaire.

Le *sodium* a été découvert par Davy : il a les mêmes usages que le potassium.

Préparation. On chauffe jusqu'au rouge blanc pendant trois ou quatre heures dans une bouteille de fer forgé, laquelle est unie par un tube en fer à un récipient de cuivre contenant du pétrole, 500 grammes de carbonate de soude provenant de la décomposition d'un kilogramme et demi d'acétate de soude cristallisé, réduit en poudre très-fine et intimement mêlé avec 125 grammes de charbon finement pulvérisé, puis encore mélangé avec 250 grammes de poudre de charbon plus grossière. On obtient 130 grammes de sodium. (Giessen; voy., pour plus de détails, le numéro de mai 1837 du *Journ. de pharm.*) Si le sodium était un peu potassié, il suffirait de mettre cet alliage sous forme de plaques dans de l'huile de naphte, et de renouveler de temps en temps l'air du vase: le potassium absorbe l'oxygène très-facilement, et le sodium reste pur (Gay-Lussac et Thénard).

DES OXYDES DE SODIUM.

On connaît trois oxydes de sodium, Na^2O... NaO... Na^2O^3. Le sous-oxyde Na^2O décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène. On l'obtient comme le sous-oxyde de potassium (voy. p. 352).

Protoxyde de sodium sec, NaO. — Il entre dans la composition de plusieurs sels que l'on trouve dans la nature, mais il n'y existe jamais pur. Ses propriétés physiques, son action sur les fluides impondérés et sur les corps simples non métalliques, ne diffèrent pas de celles du protoxyde de potassium sec. Exposé à l'air, il s'empare de l'humidité et de l'acide carbonique, et passe à l'état de carbonate de protoxyde de sodium, qui ne tarde pas à s'effleurir. Il absorbe l'eau avec dégagement de calorique, et se transforme en hydrate de sodium de protoxyde (soude). Il est formé de 74,17 de sodium et de 25,83 d'oxygène.

Préparation. La même que celle du protoxyde de potassium (voyez p. 353).

Hydrate de protoxyde de sodium (soude), NaO, HO. — Les propriétés phy-

siques de la soude ne diffèrent pas de celles de la potasse : elle se comporte aussi de la même manière avec les agents pondérables et impondérés précédemment étudiés, excepté 1° que le carbonate de soude formé par l'exposition de la soude à l'air, après que celle-ci a attiré l'humidité et est tombée en *deliquium*, est efflorescent, tandis que celui de potasse est déliquescent; 2° qu'il est difficile, en préparant du foie de soufre avec du carbonate de soude, d'obtenir un produit exempt de sulfate de soude, attendu que ce carbonate n'est décomposé par le soufre qu'à 280°, température voisine du point où l'hyposulfite se décompose (Fordos et Gélis, voy. p. 343).

Lorsqu'on fait réagir le *chlore* sur une dissolution peu concentrée de soude, on obtient du chlorure de soude, que l'on peut préparer aussi pour l'usage médical, d'après M. Payen, en décomposant 500 grammes de chlorure de chaux à 98 degrés, par 690 grammes de carbonate de soude cristallisé et 9,000 grammes d'eau ; il se forme du carbonate de chaux insoluble et du chlorure de soude soluble.

Caractères distinctifs de la soude. 1° Elle verdit le sirop de violettes ; 2° elle n'est troublée ni par l'acide carbonique ni par l'acide perchlorique ; 3° elle est précipitée en blanc par l'acide fluorhydrique silicé ; 4° le chlorure de platine ne la précipite pas, à moins qu'elle ne soit excessivement concentrée. Elle est formée de 77,49 de protoxyde et de 22,51 d'eau.

Extraction et usages. On agit sur le carbonate de soude du commerce comme sur celui de potasse (voy. p. 356).

On n'emploie la soude que dans les laboratoires comme réactif.

Sesquioxyde de sodium, $Na^2 O^3$. — Son histoire ressemble beaucoup à celle du peroxyde de potassium, mais il est moins fusible. Il est décomposé par l'eau, qui le transforme en oxygène et en soude.

$$\underbrace{Na^2 O^3}_{\text{Sesquioxyde de sodium.}}, \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2\,Na\,O,\,HO}_{\text{Hydrate de protoxyde de sodium.}}, \underbrace{O}_{\text{Oxygène.}}$$

On le prépare comme le peroxyde de potassium (voy. p. 358).

DES SELS DE SOUDE.

Le sodium ne peut former des sels avec les acides qu'autant qu'il est à l'état de protoxyde ; il doit perdre de l'oxygène s'il est plus oxydé.

Tous les sels de soude sont solubles dans l'eau ; l'acide fluorhydrique silicé y fait naître un précipité hydrophane, comme gélatineux, composé d'acide fluorhydrique silicé et de soude ; ils ne dégagent point d'ammo-

niaque lorsqu'on les triture avec les oxydes de la première classe; ils ne sont point précipités par les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, ni par le chlorure de platine; ils ne se troublent point lorsqu'on agite leurs dissolutions concentrées avec du sulfate d'alumine, parce que l'alun de soude qui se forme est très-soluble dans l'eau; ils ne sont pas précipités par l'acide perchlorique. Ces trois derniers caractères établissent une grande différence entre ces sels et ceux de potasse. Ils jouissent d'ailleurs, comme tous les autres sels de cette classe, des propriétés indiquées à la page 341. J'ajouterai que l'*hyperiodate de potasse* basique, en dissolution concentrée, donne avec ces sels un précipité blanc, peu soluble dans les sels de soude, et que l'*antimoniate de potasse grenu*, dissous dans l'eau froide, fournit, d'après Frémy, un précipité blanc cristallin qui n'est guère soluble que dans 300 p. d'eau.

Borate prismatique (*borax*), $NaO, 2\,BoO^3, 10\,HO$. — Ce sel se trouve dans la province de Potosi au Pérou, dans plusieurs lacs de l'Inde, dans l'île de Ceylan, dans la Tartarie méridionale, en Transylvanie, en basse Saxe, etc. Lorsqu'il a été purifié, il se présente sous forme de prismes hexaèdres comprimés et terminés par des pyramides trièdres, incolores et translucides, verdissant le sirop de violettes (1), doués d'une saveur styptique, alcaline, légèrement efflorescents à l'air sec, et solubles dans l'eau. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 1,49 de ce sel anhydre et 2,83 du même sel cristallisé, tandis qu'à 100° l'eau dissout 55,16 du premier et 201,43 du second. Chauffé dans un creuset, le borax éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis se dessèche et fond de nouveau, si la température est de 300° (fusion ignée): alors il est sous forme d'un verre limpide qui devient opaque à l'air; ce phénomène dépend de ce qu'il absorbe l'humidité. Mêlé au charbon et mis en contact à la chaleur rouge avec du chlore sec, il est décomposé; le charbon s'empare de l'oxygène de l'acide borique, et le bore, mis à nu, se combine au chlore, avec lequel il forme du *chlorure de bore*. Il contient 47,2 pour 100 d'eau. On se sert du borax, 1° dans l'analyse des oxydes métalliques : il se combine avec la plupart d'entre eux, en facilite la fusion, et se colore souvent en bleu, en vert, en violet, etc., suivant la nature de l'oxyde, ce qui sert à les distinguer, comme je le dirai par la suite; 2° pour souder les métaux : en effet, les deux bouts d'un métal ne sauraient être

(1) M. Meyrac a prouvé que lorsqu'on verse de l'eau dans une dissolution concentrée de borate de soude, de potasse ou d'ammoniaque avec réaction acide, et par conséquent rougissant l'*infusum* de tournesol, on la transforme en borate, qui, loin de rougir le tournesol, verdit le sirop de violettes.

soudés s'ils étaient oxydés, ou si la soudure qui sert à les réunir, en facilitant leur fusion, l'était aussi; or, le borax que l'on met en contact avec l'alliage fusible qui constitue la soudure s'oppose à l'oxydation des métaux en les enveloppant, et même s'empare des oxydes qui peuvent ternir leur surface; 3° pour rendre les tissus incombustibles (voy. *Annales de chimie et de physique,* t. XVIII); 4° pour préparer l'acide borique, les borates, et, suivant M. Doebereiner, le *bore.* Le borax, employé autrefois en médecine comme fondant, dans les engorgements de la matrice, dans la suppression des règles, etc., n'est guère administré à l'intérieur; en Allemagne, on le donne cependant quelquefois pour réveiller les douleurs dans les accouchements laborieux. Il entre dans la composition des gargarismes détersifs dont on fait usage dans les cas de salivation excessive, accompagnée d'ulcérations de la langue, et qui sont composés de 30 grammes de sirop de mûres et de 4 grammes de borax. On emploie aussi quelquefois sa dissolution pour toucher les ulcères rongeants, les verrues, les condylômes. On peut s'en servir pour rendre la crème de tartre soluble.

Préparation. On trouve, dans le commerce, du borax appelé *tinckal,* qui vient de l'Inde, et qui paraît avoir été extrait du fond de certains lacs; il est coloré en gris jaunâtre par une matière savonneuse, composée d'une substance grasse et d'une portion de soude du sel; il contient en outre du sulfate de soude et du chlorure de sodium; on le purifie en le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau et avec ce même liquide, auquel on a ajouté une faible dissolution de soude, marquant 5 degrés à l'aréomètre; le tinckal, ainsi débarrassé d'une partie de la matière savonneuse, est dissous dans 2 parties ½ d'eau bouillante, puis mêlé avec 12 parties de carbonate de soude pour 100 de sel; on filtre lorsque le dépôt est bien formé, on évapore et on fait cristalliser. MM. Payen et Cartier préparent aujourd'hui le borax du commerce en traitant le carbonate de soude par l'acide borique provenant des lacs de Toscane.

Il existe une autre variété de borate de soude qui cristallise en *octaèdres,* $NaO, 2\ BoO^3, 5\ HO$. Il suffit, pour l'obtenir, de faire cristalliser au-dessus de 65° une dissolution de borax marquant 30 degrés à l'aréomètre de Baumé. Il ne contient que 30,8 pour 100 d'eau. Il est préféré à l'autre pour la soudure, parce qu'il se boursoufle moins avant de subir la fusion ignée.

Carbonate, $NaO, CO^2, 10\ HO$. — 37,31 de carbonate anhydre, et 62,69 d'eau. Presque toutes les plantes qui croissent sur les bords de la mer, et particulièrement le *salsola soda* de L., contiennent de l'oxalate de

soude, qui se transforme en carbonate par la calcination : aussi trouve-t-on celui-ci dans leurs cendres. Il est solide, d'une couleur blanche; sa saveur est âcre, légèrement caustique; il verdit le sirop de violettes. Convenablement évaporé, il fournit des cristaux qui sont des prismes rhomboïdaux, ou des pyramides quadrangulaires appliquées base à base et à sommets tronqués. Exposés à l'air, ces cristaux s'effleurissent; chauffés dans un creuset, ils éprouvent successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée sans se décomposer, à moins qu'on ne les mette en contact avec de la vapeur aqueuse. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 7,08 de ce sel anhydre et 21,52 du même sel cristallisé, tandis qu'à 104° 6, l'eau dissout 48,50 du premier et 420,68 du second. A une température élevée, le phosphore le décompose, s'empare de l'oxygène de l'acide carbonique, passe successivement à l'état d'acide phosphorique et de phosphate de soude, et le charbon est mis à nu. Il est susceptible d'absorber une assez grande quantité de gaz acide carbonique qui sature la soude et lui fait perdre presque toute sa causticité. Il contient 62,9 p. 100 d'eau; il n'en renferme que 18 p. 100 s'il s'est formé en petits cristaux grenus dans une dissolution concentrée chaude. On ne l'emploie que dans les laboratoires et en médecine; mais les diverses soudes d'Alicante, de Carthagène, de Malaga, de Narbonne (salicor), d'Aigues-Mortes (blanquette), de Normandie (varech), et celle que l'on prépare artificiellement, le contiennent en plus ou moins grande quantité et ont des usages nombreux. On se sert de ces soudes dans la fabrication du savon dur, du verre, pour couler les lessives et pour diverses opérations de teinture. Le carbonate de soude est administré en médecine dans les mêmes circonstances que le carbonate de potasse; il est même employé de préférence, parce qu'il est moins caustique; quelques praticiens en ont fait usage contre le goître; on le donne ordinairement à l'état solide avec des extraits à la dose de quelques décigrammes.

Préparation. On prépare ce sel avec la soude artificielle, qui est formée de soude caustique, de carbonate de soude, de sulfure de calcium, de sulfate de chaux et de charbon. Après l'avoir réduite en poudre, on la traite par l'eau froide, qui ne dissout que la soude et le carbonate de soude; on décante la liqueur, on l'évapore jusqu'à siccité, et on la laisse à l'air pendant dix, douze ou quinze jours. La soude caustique se combine avec l'acide carbonique et s'effleurit; à cette époque, on fait redissoudre dans l'eau et on évapore la dissolution pour en obtenir des cristaux.

Préparation de la soude artificielle. On introduit dans un four, dont la température est au-dessus du rouge-cerise, un mélange pulvérulent

fait avec 1,000 parties de sulfate de soude anhydre, 1,040 de carbonate de chaux, et 530 de charbon de bois; quand ce mélange est dans le four, l'ouvrier pousse le feu aussi vivement que possible; la masse entre en fusion, tandis qu'il se dégage des quantités considérables d'oxyde de carbone qui s'est formé par l'action du charbon sur le sulfate de soude; ce sel se trouve donc réduit à du sulfure de sodium. On ne laisse arriver qu'un léger courant d'air, afin qu'en brûlant, le charbon ne passe qu'à l'état d'oxyde de carbone, qui devient ainsi une source abondante de chaleur. Le carbonate de chaux lui-même éprouve une décomposition; sous l'influence du charbon, il se change en chaux vive, et fournit à la combustion une nouvelle quantité d'oxyde de carbone. On reconnaît le terme de cette première réaction quand le gaz ne s'échappe plus d'une manière tumultueuse, et que la masse fondue ne développe plus que de rares bulles; elle est alors un mélange de sulfure de sodium, de chaux vive et de charbon.

Dès que l'ouvrier a saisi ce moment, il diminue l'intensité du feu et se met à brasser la masse avec son ringard. Quand la température s'est abaissée jusqu'à un certain point, la chaux vive et le sulfure de sodium se décomposent en soude caustique et en sous-sulfure de calcium *insoluble*. L'agitation de la masse favorise l'accès de l'air; elle a aussi pour effet d'éviter l'élévation de la température dans certaines parties, et d'empêcher ainsi la recomposition du sulfure de sodium et de la chaux vive. L'air brûle ensuite le reste du charbon, qui suffit pour carbonater la soude. On sait combien Leblanc, à qui l'on doit ce procédé, avait insisté sur la nécessité de remuer la masse jusqu'à la fin de l'opération.

On traite ensuite par l'eau, qui dissout le carbonate de soude et laisse le sous-sulfure de calcium. On purifie le carbonate de soude en le faisant cristalliser.

Extraction de la soude des plantes marines. On fait brûler ces plantes, comme je l'ai dit en parlant de la potasse du commerce, et l'on obtient une masse saline, composée de carbonate et de sulfate de soude, de chlorure de sodium, d'alumine, d'acide silicique, d'oxyde de fer, de charbon, et quelquefois de sulfate de potasse et de chlorure de potassium.

Sesquicarbonate, $2\,NaO, 3\,CO^2, 4\,HO$. — Confondu pendant longtemps avec le carbonate, il doit en être distingué par sa composition et par ses caractères. Il existe abondamment dans le *natron,* produit salin que l'on trouve dans quelques lacs d'Égypte, de Hongrie, etc., et qui contient, outre le sesquicarbonate, une certaine quantité de sel marin et de sul-

fate de soude. Il constitue presque à lui seul l'*urao*, matière très-abondante qui est dissoute dans les eaux d'un lac de l'Amérique du Sud (province de Maracaybo); on le trouve effleuri sur les murs de plusieurs souterrains, enfin il existe dans quelques eaux minérales. Il cristallise en prismes rhomboïdaux terminés par des pyramides quadrangulaires. Il est *inaltérable à l'air;* il verdit le sirop de violettes. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 12,63 de ce sel anhydre et 16,60 de sel cristallisé; à 100°, l'eau dissout 41,59 de sel anhydre et 59,48 de sel cristallisé. D'après M. Boussingault, le sesquicarbonate d'Afrique et d'Amérique ne précipiterait pas les sels de magnésie et ferait effervescence avec les sels de chaux.

Préparation. Suivant Hermann, lorsqu'on chauffe du bicarbonate de soude sans que la température dépasse 200° c., on a une masse saline formée en majeure partie de sesquicarbonate de soude. Pour obtenir ce sel cristallisé, il suffit d'exposer cette masse pendant quelque temps à l'action de l'air humide, surtout dans des caves (*Journ. de pharm.*, année 1843).

Le *natron* s'obtient par l'évaporation spontanée des eaux qui le tiennent en dissolution.

Bicarbonate de soude, NaO, 2 CO^2, HO. — Il existe dans les eaux alcalines gazeuses, naturelles et artificielles. Il est sous forme de prismes rectangulaires à quatre pans, terminés par une base rectangulaire oblique, d'une saveur faiblement alcaline. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 7,92 de sel anhydre et 8,95 de sel cristallisé, tandis qu'à 70° l'eau dissout 14,64 du premier et 16,69 du second. Si, après avoir dissous dans l'eau 1 gr. 264 de bicarbonate sodique, on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce que 720 grammes d'eau soient réduits à 10, le sel se trouve transformé en un corps intermédiaire entre le carbonate et le sesquicarbonate, puisqu'au lieu de contenir 26,10 d'acide carbonique, comme le carbonate, ou 39,15, comme le sesquicarbonate, il renferme 31,74 d'acide. Si on prolonge l'ébullition, surtout dans une capsule ouverte, on change tout à fait le bicarbonate en carbonate (Rose). Le bicarbonate de soude est inaltérable à l'air, à moins que celui-ci ne soit très-chargé d'humidité; car, dans ce cas, il devient carbonate neutre, qui contient 10 équivalents d'eau. Il est employé en médecine dans tous les cas où le bicarbonate de potasse est indiqué, et il lui est même préféré. Il fait la base des pastilles de d'Arcet, que l'on administre quelquefois avec succès comme digestives, surtout chez les goutteux.

Préparation. On l'obtient en saturant de gaz acide carbonique le car-

bonate de soude; mais alors il est toujours mêlé d'une portion de ce carbonate, dont on peut le débarrasser en le comprimant entre des papiers, puis le lavant avec une *petite* quantité d'eau, et comprimant de nouveau : le carbonate, étant beaucoup plus soluble que le bicarbonate, est enlevé par ce moyen.

Alcalimétrie. — On sait, par ce qui a été dit, que les carbonates de potasse et de soude du commerce contiennent des matières étrangères; il importe de savoir quelles sont les proportions de carbonates de potasse et de soude qu'elles renferment. On donne le nom d'*alcalimétrie* à l'opération qui a pour but la solution de ce problème.

Méthode de Gay-Lussac pour le *carbonate de potasse.* On pèse 48, gr. 0,7 du carbonate à essayer, que l'on dissout dans une quantité d'eau telle que la dissolution occupe un demi-litre ou 500 centimètres cubes. On opère sur 50 centimètres cubes, c'est-à-dire sur le dixième ou sur 4 gr. 807. D'un autre côté, on prépare une dissolution de 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, et d'une quantité d'eau telle que le mélange occupe, à une température de + 15°, un volume de 50 centimètres cubes; c'est à cet acide dilué que l'on donne le nom d'*acide sulfurique normal.* L'expérience prouve que 4 gr. 807 de carbonate de potasse *pur* exigent pour être saturés, de manière à donner du sulfate de potasse *neutre,* ni plus ni moins que 5 gr. d'acide sulfurique monohydraté, SO^3, HO. Partant de ce fait, il est évident que si pour saturer le carbonate dont on cherche à constater la valeur, il ne faut que 2 gr., 50 d'acide sulfurique monohydraté, la potasse ne contient que 50 pour 100 de carbonate, tout comme il faudrait conclure qu'elle n'en renferme que 25 pour 100, s'il ne fallait, pour la saturer, que 1 gr., 25 d'acide sulfurique. On fait l'essai dans une *burette* graduée, qui porte le nom de *burette alcalimétrique;* celle de Gay-Lussac est divisée en demi-centimètres cubes, 100 de ses divisions contiennent 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté : en sorte que si 4 gr. 807 de carbonate de potasse exigent 100 divisions d'acide normal, le carbonate est pur; si une même quantité de carbonate n'exige que 80 divisions, c'est que le sel ne renferme que 80 parties de carbonate.

On procède de même pour le *carbonate de soude,* avec cette différence que pour saturer 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté, il ne faut que 3 gr. 185 de ce carbonate. Si ce sel renfermait, comme cela arrive quelquefois, des sulfures, des hyposulfites ou des sulfites, il faudrait préalablement transformer ces sels étrangers en sulfates en calcinant le carbonate de soude avec quelques centièmes de chlorate de potasse; on

conçoit que si l'on omettait de faire cette transformation, une partie des 5 grammes de l'acide sulfurique monohydraté décomposerait ces sels, en même temps qu'une autre partie saturerait une portion *seulement* du carbonate; ce résultat obtenu serait évidemment erroné.

Si l'on voulait déterminer la proportion de soude *libre* ou caustique qui existe assez souvent dans le carbonate de soude du commerce, on verserait du chlorure de baryum dans une quantité connue de carbonate du commerce; ce chlorure serait transformé en carbonate de baryte insoluble par le carbonate de soude, et en baryte soluble par la soude libre; on verserait le tout sur un filtre et on laverait avec de l'eau distillée; le carbonate insoluble resterait sur le filtre, et l'eau de baryte filtrerait; en faisant traverser celle-ci par un courant de gaz acide carbonique, on produirait du carbonate de baryte dont le poids, après lavage et dessiccation, ferait connaître la proportion de soude caustique (Barreswil).

Phosphate tribasique (phosphate ordinaire), 2 NaO, HO, PhO^5, 24 HO. — Ce sel se trouve dans l'urine, dans le sérum du sang et dans quelques autres matières animales. Il cristallise en rhomboïdes obliques, ou en prismes rhomboïdaux, ou en petites lames brillantes et nacrées; il est blanc, doué d'une faible saveur salée, nullement amère; il verdit le sirop de violettes; il s'effleurit rapidement à l'air, et se dissout très-bien dans 4 parties d'eau froide et dans 2 d'eau bouillante. Les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique s'emparent d'une portion de la soude qu'il renferme, et le transforment en phosphate de soude. Chauffé à 100°, il perd 24 équivalents d'eau; à une température beaucoup plus élevée, il perd son dernier équivalent d'eau *basique;* et après avoir éprouvé successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée, il donne un verre opaque et laiteux de *pyrophosphate* de soude; ainsi calciné, il précipite l'azotate d'argent en *blanc* et non en *jaune,* comme avant la calcination; lorsqu'il est dissous, il peut, au bout de quelque temps, reprendre l'eau qu'il a perdue et redevenir phosphate ordinaire: cette action a lieu plus rapidement en le faisant bouillir. Il est employé dans les laboratoires pour préparer les divers phosphates insolubles, et en médecine comme purgatif: on l'administre ordinairement à la dose de 32 à 64 grammes dans un litre de bouillon aux herbes: cette boisson purge très-bien et n'est point désagréable.

Il existe encore un phosphate de soude tribasique, 3 NaO, PhO^5, 24 HO, et un phosphate acide tribasique, NaO, 2 HO, PhO^5, 2 HO; d'où il suit que dans ces trois phosphates il y a toujours trois équivalents de

base, savoir : dans le premier, 2 de soude et 1 d'eau; dans le second, 3 de soude, et dans le troisième, 1 de soude et 2 d'eau. Ils contiennent, en outre, 24 équivalents d'eau de cristallisation. Ils précipitent tous les trois l'azotate d'argent en jaune.

Préparation. On obtient le premier, 2 NaO, HO, PhO^5, 24 HO, par le deuxième procédé (voy. p. 317), ou bien en décomposant le biphosphate de chaux par le carbonate de soude; le second, 3 NaO, PhO^5, 24 HO, en ajoutant un excès de carbonate de soude à une dissolution du précédent; et le troisième, NaO, 2 HO, PhO^5, 24 HO, en ajoutant un excès d'acide phosphorique au premier.

Pyrophosphate (phosphate bibasique), 2 NaO, PhO^5, 10 HO. — Il n'est pas efflorescent. Si l'on ajoute un excès d'acide phosphorique, on obtient un sel acide cristallisable NaO, HO, PhO^5. Ces deux sels précipitent l'azotate d'argent en *blanc.*

Métaphosphate (phosphate monobasique), NaO, PhO^5. — Il ne contient pas d'eau. Il est incristallisable, déliquescent et précipite en blanc l'azotate d'argent et l'albumine ; cette dernière substance n'est précipitée ni par les phosphates ni par les pyrophosphates.

Sulfate (sel de Glauber, sel admirable, soude vitriolée, alcali minéral vitriolé), NaO, SO^3, 10 HO. — On trouve ce sel anhydre en Espagne; hydraté, il existe dans certaines eaux de source, par exemple, à Dieuze, à Château-Salins, etc., dans les cendres des plantes marines, enfin combiné avec le sulfate de chaux. Il est sous forme de prismes à six pans cannelés, terminés par un sommet dièdre, transparents, excessivement diaphanes, doués d'une saveur amère, fraîche, salée, efflorescents, pouvant perdre dans ce cas les 10 équivalents d'eau qu'il renferme, et très-solubles dans l'eau. Le sulfate de soude *anhydre* est également efflorescent; mais alors il a absorbé de l'eau à l'atmosphère, et a formé un sulfate moins hydraté que celui qui contient dix équivalents d'eau, non efflorescent. Le charbon le transforme en sulfure de sodium (voy. p. 322). Le sulfate de soude a un *maximum* de solubilité à environ 33°; 100 parties d'eau à 0° n'en dissolvent que 5 parties; à 33°, au contraire, elles en dissolvent 322; à partir de ce terme, la solubilité va continuellement en diminuant à mesure que la température s'élève jusqu'à 100° : toutefois une dissolution de ce sel, faite dans l'eau bouillante, contient beaucoup plus de sel que lorsqu'elle a été préparée à 8° ou 10° + 0, et doit cristalliser par le refroidissement de la liqueur; mais ces cristaux sont *anhydres;* pour avoir le sulfate hydraté à 10 équivalents d'eau, il faut que la cristallisation ait lieu à une température inférieure à + 20°. Si

la dissolution de sulfate de soude saturée et bouillante est enfermée dans un tube de verre d'où l'on ait chassé l'air, elle ne cristallise plus, lors même qu'elle est agitée; mais il suffit d'y faire entrer une bulle d'air ou d'un gaz quelconque, pour que la cristallisation ait lieu : on ignore quelle peut-être la cause de ce phénomène. Chauffé dans un creuset, le sulfate de soude éprouve successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée; si on le refroidit après l'avoir fondu, il a l'aspect d'un émail. On l'emploie pour préparer la soude artificielle ; on s'en sert maintenant avec avantage dans la fabrication du verre. On l'administre en médecine comme purgatif, à la dose de 32 à 50 grammes dans trois verres de bouillon aux herbes ou d'une autre tisane; il est usité dans tous les cas où il est nécessaire de procurer des évacuations alvines, sans produire d'excitation générale, dans les maladies cutanées, dans les jaunisses de longue durée, etc.; il est donné aussi comme apéritif et fondant. M. Courdemanche s'en est servi pour composer le mélange frigorifique de Walker, dont il a fait une heureuse application à la congélation de l'eau; en effet, lorsqu'on mêle 2 kilogrammes de sulfate de soude pulvérisé, et 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 36 degrés, ou 2 kilogr. 750 grammes du même sel, et 2 kilogr. 128 grammes de résidu d'éther sulfurique, ramené à une densité de 33 degrés, et qu'on plonge dans ce mélange des cylindres de fer-blanc contenant de l'eau, celle-ci ne tarde pas à être congelée. Les précautions à employer dans cette opération sont de refroidir les deux substances dans des vases peu conducteurs du calorique avant de les mêler, de ne pas employer du sel effleuri, de faire usage de l'eau qui a bouilli, d'agiter le mélange pour que l'action réciproque du sel et de l'acide soit plus prompte et plus complète, enfin de renouveler ces mélanges deux ou trois fois, si le refroidissement obtenu d'abord n'était pas suffisant. On peut aussi obtenir de la glace à peu de frais en mêlant 1500 grammes de sulfate de soude avec 1200 grammes d'acide chlorhydrique; l'abaissement de la température est de 25° à 30° — 0°.

Il est formé de 44,09 de sulfate anhydre et de 55,91 d'eau. Le sel anhydre contient 43,82 de soude et 56,18 d'acide.

Préparation. On prépare le sulfate de *soude* en décomposant le chlorure de sodium (sel commun) par l'acide sulfurique; mais comme le sulfate qui en résulte contient souvent du sulfate de fer et du sulfate de manganèse, on le fait rougir dans un creuset pour décomposer ces deux sels; on traite la masse par l'eau, qui ne dissout que le sulfate de soude pur. On le prépare aussi, mais en petite quantité, en faisant éva-

porer les eaux de source qui le renferment; on traite la masse solide par l'eau bouillante, et le sulfate de soude cristallise par refroidissement.

J'ai dit, en parlant du sel commun, comment M. Balard est parvenu à retirer ce sel en grand et à peu de frais (voy. p. 376).

Bisulfate, NaO, 2 SO^3, 3 HO. — Il est cristallisé. Chauffé, il fond et perd 2 équivalents d'eau; il finit par devenir *anhydre*, si on continue l'action de la chaleur; dans cet état, il abandonne la moitié de son acide, si on le soumet à une température plus élevée. On l'obtient en ajoutant à une dissolution de sulfate de soude une quantité d'acide sulfurique égale à celle que ce sel renferme déjà.

Hyposulfite, NaO, S^2 O^2, 5 HO. — Il est le produit de l'art, et sous forme de prismes rhomboïdaux, terminés aux deux bouts par une face oblique, incolores, transparents, très-solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Chauffé, il éprouve la fusion aqueuse, puis se décompose en pentasulfure de sodium et en sulfate de soude. Il dissout l'oxyde de mercure et le chlorure d'argent. On l'emploie dans la préparation des images daguerriennes (voy. *Iodures d'argent*). Il forme avec le protoxyde d'or un sel double qui sert à fixer ces images, et qui est représenté par Au^2 O, S^2 O^2, 3 NaO, S^2 O^2, 4 HO (Fordos et Gélis).

Préparation. On fait bouillir avec du soufre une dissolution de sulfite *neutre*. Walchner a indiqué le procédé suivant :

On chauffe peu à peu dans une capsule de porcelaine 500 grammes de carbonate de soude cristallisé et bien desséché, et 160 grammes de soufre sublimé; lorsque celui-ci est fondu, on divise, en entretenant une chaleur égale, la masse qui s'est alors agglutinée, et on la tourne pour mettre toutes ses parties en contact avec l'air et pour transformer le sulfure de sodium en sulfite de soude. On fait dissoudre ce sulfite dans l'eau; on filtre pour en séparer le fer dont il était mélangé; on fait aussitôt bouillir la liqueur avec du soufre sublimé, et la liqueur filtrée, presque incolore, fortement concentrée, donne l'hyposulfite de soude en cristaux très-purs et en grande quantité.

Sulfite neutre, NaO, SO^2, 10 HO. — Il est le produit de l'art. Il cristallise en prismes obliques; il est soluble dans quatre parties d'eau froide et dans un peu moins de son poids d'eau bouillante; il réagit faiblement à la manière des alcalis, et a la saveur d'acide sulfureux. Chauffé, il fond dans son eau de cristallisation, puis il perd de l'acide sulfureux et de l'eau.

Il est employé sous le nom d'*antichlore* pour enlever aux fils, aux tis-

sus ou à la pâte de papier, l'odeur du chlore qu'ils contractent par le blanchîment. Il empêche les vins de brunir et la pulpe de betterave de se colorer à l'air et d'entrer en fermentation pendant un certain temps. Il conserve les cadavres pendant longtemps, en hiver surtout, et peut servir très-utilement aux dissections, comme l'a fait voir le Dr Sucquet. Aujourd'hui tous les cadavres des pavillons de la Faculté sont injectés avec ce sel, dont on introduit 3 ou 4 litres dans l'aorte.

Le sulfite des injections est un liquide clair, transparent, rougissant le tournesol, et marquant 25 degrés à l'aréomètre de Baumé.

Préparation. On l'obtient en distillant dans des vases clos une pâte faite avec de la sciure de bois et de l'acide sulfurique du commerce. L'appareil se compose d'une vaste cornue en fonte et d'un gros tuyau en plomb se rendant dans une cuve remplie d'une dissolution de carbonate de soude marquant de 18 à 21 degrés à l'aréomètre de Baumé; le tuyau porte un petit robinet de dégagement et de sûreté ayant pour but de surveiller l'opération. Il se produit, pendant la décomposition de la sciure, une grande quantité de gaz acide sulfureux, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, et une petite proportion d'acide acétique et d'acide sulfhydrique; ces substances, en arrivant dans la cuve, donnent naissance à du *sulfite de soude*, à un peu d'acétate de soude et de sulfure de sodium; il se dégage beaucoup d'acide carbonique. On pousse l'opération jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de gaz acide sulfureux, ce que l'on reconnaît en ouvrant le robinet; alors on recommence en faisant une nouvelle pâte avec le charbon restant dans la cornue et de l'acide sulfurique. On cesse de faire arriver du gaz sulfureux lorsque la liqueur de la cuve à soude ne trouble plus une dissolution de sulfate de protoxyde de fer; en ce moment, on mêle cette liqueur avec une certaine quantité de carbonate de fer, qui décompose le sulfure de sodium; on décante dès que le sulfure de fer est déposé. La présence du sulfure de sodium dans la liqueur amènerait nécessairement l'altération des scalpels et des autres instruments de dissection. Il y a avantage à ce que le sulfite des injections soit légèrement acide; en effet, s'il était neutre, il cristalliserait lorsqu'il marquerait 18 degrés à l'aréomètre, et ne pourrait par conséquent pas être amené à 25 degrés : on sait, d'un autre côté, que les instruments ne sont pas attaqués quand on dissèque des cadavres injectés avec de l'acide sulfureux liquide.

Depuis plusieurs années que j'ai fait adopter la méthode à injecter du Dr Sucquet, soit dans les pavillons de la Faculté, soit à Clamart, on n'a point observé chez les élèves ni chez les garçons d'amphithéâtre ces

abcès et ces accidents graves qui auparavant étaient si souvent la suite de piqûres, et qui se terminaient quelquefois par la mort.

On obtient le *sulfite neutre de soude* qui doit servir à la préparation de l'hyposulfite, soit comme je l'ai déjà dit (voy. *Hyposulfite*, p. 389), soit en divisant en deux parties bien égales une dissolution de carbonate de soude, en sursaturant l'une de gaz acide sulfureux, et en neutralisant ensuite par la seconde portion de carbonate. On fait bouillir la liqueur dans un ballon pour chasser l'excès d'acide sulfureux.

Azotate, NaO, AzO^5. — Il existe *abondamment* dans le district d'Atacama, près du port d'Yquique. Dans les laboratoires, on l'obtient cristallisé en prismes rhomboïdaux incolores, d'une saveur fraîche, piquante et amère, légèrement déliquescents; 100 parties d'eau à 0° dissolvent 79,75 de ce sel anhydre, et à 120°, 225, 30 p.; il est moins fusible que l'azotate de potasse; on peut le substituer avec avantage à ce dernier pour préparer l'acide azotique, parce qu'il fournit plus de cet acide et qu'il est à plus bas prix.

D'après M. Lembert, l'azotate de soude naturel contient une très-petite quantité d'iodure de sodium et une proportion plus forte d'iodate de soude (*Journ. de pharm.*, ann. 1843).

Préparation (voy. p. 317, 1er et 2e procédés).

Chlorure. — Ce sel est liquide, légèrement verdâtre, d'une odeur forte, savonneux au toucher, d'une saveur salée un peu caustique; il décolore le tournesol et verdit le sirop de violettes : l'azotate d'argent y fait naître un précipité abondant de chlorure et d'oxyde d'argent; le chlorure de platine et l'oxalate d'ammoniaque ne le troublent point quand il est pur. Les acides en séparent beaucoup de chlore, et s'unissent à la soude. Évaporé, il perd une grande quantité de chlore, et fournit une masse blanche gélatineuse. Il est employé, comme le chlorure de chaux, en qualité de désinfectant, et dans le traitement des brûlures, de certains ulcères, de quelques affections syphilitiques, de la pourriture d'hôpital, etc. M. Chomel l'a administré avec succès dans le traitement des fièvres typhoïdes.

On le prépare pour les usages du commerce en saturant de chlore gazeux une solution peu concentrée de carbonate de soude; le chlore chasse d'abord l'acide carbonique, puis s'empare de la soude et constitue le chlorure de soude. Cette liqueur porte dans le commerce le nom d'*eau de Javelle*; elle est presque toujours colorée en rose par un peu de perchlorure de manganèse.

DES EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.

Les eaux minérales sulfureuses peuvent être rangées en trois classes, par rapport à la composition de leur principe sulfureux : 1° celles qui ne renferment que de l'*acide sulfhydrique libre*, 2° celles qui contiennent du *monosulfure de sodium*, et 3° celles dans lesquelles il existe à la fois de l'acide *sulfhydrique libre* et un *monosulfure*.

Eaux sulfhydriques.— On les trouve à Évaux, à Cambo-Saint-Honoré, à Saint-Amand, à Allevard, à Barbotan, etc. Elles sont froides ou peu chaudes, limpides, d'*une odeur d'œufs pourris*. L'*argent métallique* les *noircit*, en donnant lieu à un précipité de sulfure d'argent ; après cette action, il ne reste plus de soufre en dissolution. L'acide *arsénieux les colore en jaune* en produisant du sulfure d'arsenic As S^3, soluble dans l'ammoniaque.

Eaux monosulfurées. — Ces eaux, dites ordinairement *eaux des Pyrénées*, contiennent du *monosulfure de sodium*. Elles sont en général chaudes, limpides et *inodores* ou peu odorantes ; quand elles ont de l'odeur, c'est que déjà elles sont loin de la source, et que frappées par l'air, elles ont été décomposées de manière qu'il s'est formé une plus ou moins grande quantité de *gaz acide sulfhydrique;* on sait en effet que le monosulfure de sodium est *inodore*. *L'argent métallique ne les noircit pas*, et l'acide arsénieux ne *les colore en jaune* qu'autant que l'on ajoute un acide (voy. *Monosulfure de sodium*, p. 373). Elles contiennent toutes un iodure soluble et probablement aussi un bromure.

Les eaux à la fois *sulfhydriques* et *monosulfurées*, telles que les eaux d'Enghien, d'Uriage, de Pierrefonds, etc., renferment de l'acide *sulfhydrique* et un *monosulfure* qui le plus souvent est du *monosulfure de calcium;* mais ces deux corps sont simplement mélangés et non pas à l'état de *sulfhydrate de monosulfure*, la quantité d'acide sulfhydrique étant insuffisante pour constituer un sulfhydrate à proportions définies. Elles sont limpides et répandent l'*odeur* d'œufs pourris ; leur température ne dépasse guère 22° c., et en général elles sont presque toutes froides. *L'argent métallique les noircit*, et *l'acide arsénieux les jaunit*, ce qui tient à la présence de l'acide sulfhydrique libre ; mais si on vient à les filtrer lorsque l'argent a épuisé son action, qu'il ne se forme plus de sulfure, la liqueur filtrée ne renferme plus alors d'autre principe sulfureux que le monosulfure et se comporte avec les réactifs comme l'eau *monosulfurée*.

M. Fontan a divisé les eaux minérales sulfureuses en eaux *naturelles*

et *accidentelles*. Les premières sont celles qui sont sulfureuses dans tout le cours de leur trajet; les autres, primitivement salines, sont devenues sulfureuses par la décomposition d'un sulfate calcaire ou magnésien qui s'est transformé en *sulfure* par l'action de la tourbe et des matières organiques à travers lesquelles l'eau a passé. Les eaux d'*Enghien*, d'*Uriage*, de *Bourbonne-les-Bains*, et toutes celles qui font partie de la troisième classe, sont dans ce cas; elles contiennent des chlorures et des sulfates de chaux et de magnésie en grande quantité; elles sourdent dans les terrains secondaires et tertiaires, tandis que les eaux *naturelles* sourdent dans les terrains primitifs, et à la limite de ces terrains on trouve des sources *salines* qui sont analogues, et dans lesquelles les *sulfures* sont remplacés par des *sulfates*. La décomposition du *sulfate de chaux* par les détritus des matières organiques est rapide et peut être facilement opérée dans les laboratoires.

Eaux monosulfurées des Pyrénées. Ces eaux sont les *eaux Bonnes*, les eaux *Chaudes*, les eaux de *Cauterets*, de *Saint-Sauveur*, de *Bagnères de Luchon*, de *Barzun*, etc.; elles contiennent, outre le *monosulfure de sodium*, du sulfate de soude, de l'acide silicique libre, suivant les uns, et combiné à la soude suivant les autres, des traces de magnésie, de fer et d'alumine carbonatés, un peu de potasse à l'état de silicate, d'après M. Fontan, de la *barégine* dissoute, qui peut se déposer par le refroidissement ou par le repos de l'eau, à l'état de gelée *amorphe*, de la *sulfuraire*, découverte par M. Fontan, qui est blanche, filamenteuse, et qui peut prendre la forme d'une plume, d'une fleur radiée, d'une queue de cheval, de pluche, en se rangeant autour d'un fragment de barégine. La *sulfuraire* est formée de tubes transparents remplis de granules, comme serait un tube de verre rempli de perles; une des extrémités des filaments adhère à la *barégine*, l'autre flotte au gré des courants d'eau; on n'aperçoit la *sulfuraire*, au passage des eaux, que lorsque celles-ci ont le contact de l'air et que leur température ne dépasse pas 45° à 50° c. Les eaux sulfureuses renferment encore de l'azote, de l'acide carbonique et de l'oxygène. Leur onctuosité est due en partie au dépôt de la barégine, à la combinaison de l'alcali avec la matière silicée, et à la *sulfuraire* quand il en existe.

Pour juger de la minime proportion des substances contenues dans ces eaux, je donne ici la composition de l'eau de Saint-Sauveur, d'après Longchamp.

EAU = UN LITRE.

Azote.	0, 004 lit.
Monosulfure de sodium.	0,gr.025,360
Sulfate de soude.	0, 038,680
Chlorure de sodium.	0, 073,598
Acide silicique.	0, 050,710
Chaux.	0, 001,847
Magnésie.	0, 000,242
Soude caustique.	0, 005,201
Potasse caustique.	traces.
Barégine.	traces.
	0,gr.195,638

Les eaux Bonnes ont fourni à M. Henry, pour un litre d'eau, 0 lit. 0064 d'acide carbonique.

Voyons maintenant si le soufre que renferment les eaux sulfureuses des Pyrénées y existe réellement à l'état de *monosulfure* de *sodium,* ainsi qu'il résulte des travaux de Bayen, d'Anglada, de Longchamp, des miens, et de ceux plus récents de M. Filhol. M. Fontan, dans son beau travail sur les eaux minérales des Pyrénées, publié en 1833, avait annoncé que le principe sulfureux des eaux minérales sulfureuses des Pyrénées était un *sulfhydrate de monosulfure de sodium.* On peut lire dans le *Journal de pharmacie* (années 1843 et 1847) deux mémoires de MM. Boullay et Henry, dont le dernier se termine par les conclusions suivantes : 1° on doit admettre que le sulfure de sodium ne se trouve pas dans ces eaux à l'état neutre, mais accompagné de proportions plus ou moins grandes d'acide sulfhydrique *libre;* 2° que l'opinion qui consiste à les considérer comme contenant un *sulfhydrate* de *sulfure hydraté* ne saurait être admise, parce que l'excès de l'acide sulfhydrique ne s'y trouve pas en proportion convenable pour donner lieu à ce composé.

M. Filhol, dans un travail encore inédit, après avoir étudié les eaux de Bagnères de Luchon pendant plusieurs mois, combat l'existence d'un *sulfhydrate* dans ces eaux par les considérations suivantes :

1° Le sulfhydrate de sulfure de sodium est un sel très-instable; l'expérience démontre qu'il ne peut pas supporter une température supérieure à 50° ou 60° sans se décomposer en acide sulfhydrique qui se dégage, et en sulfure neutre de sodium; comment donc pourrait-il se maintenir dans des sources dont l'eau marque de 58° à 68°?

Si ces eaux renfermaient un sulfhydrate de sulfure, elles devraient verser des torrents d'acide sulfhydrique dans les galeries où elles s'écoulent avant d'arriver dans les réservoirs, et pourtant il n'en est pas ainsi,

car j'ai pu séjourner pendant plusieurs heures dans ces galeries, alors que l'eau y coulait en plein air, depuis les griffons jusqu'à la sortie des galeries, et que j'avais fait fermer toutes les portes; j'aurais été certainement empoisonné par l'acide sulfhydrique, si la quantité de ce gaz que laissent dégager les sources eût été considérable.

2° Si l'on fait bouillir l'eau minérale dans un appareil convenable, pendant quatre à cinq minutes, temps plus que suffisant pour décomposer quelques centigrammes de sulfhydrate de sulfure, et qu'on recueille les gaz qui se dégagent, on n'en retire pas la vingtième partie de l'acide sulfhydrique indiqué par la théorie; si, au contraire, on prolonge l'ébullition pendant plusieurs heures, on en obtient plus que n'en devrait fournir la quantité de sufhydrate de sulfure indiquée par l'analyse. Il est d'ailleurs facile de s'assurer que le sulfure neutre de sodium, traité de la même manière, fournit tout autant d'acide sufhydrique libre.

3° L'azote qui se dégage spontanément de la plupart de ces sources n'entraîne que des traces d'acide sulfhydrique tellement faibles, que c'est à peine si l'on peut en constater la présence; ce fait, qui s'explique difficilement quand on admet le sulfhydrate de sulfure, se conçoit très-bien quand on admet le monosulfure.

4° Si l'on ajoute à l'eau de Luchon une quantité de sulfate de zinc un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour en décomposer le sulfure, et qu'on filtre le mélange, la liqueur filtrée a perdu tout son titre sulfhydrométrique, tandis que la solution de sulfhydrate de sulfure traitée de la même manière en conserve une partie. Cette même liqueur filtrée est neutre quand on opère sur l'eau des sources de Bagnères de Luchon, elle est acide quand on opère sur la solution de sulfhydrate de sulfure: en effet, on a dans le premier cas,

$$\underbrace{NaS}_{\text{Monosulfure.}},\ \underbrace{ZnO,\ SO^3}_{\text{Sulfate de zinc.}} = \underbrace{ZnS}_{\text{Sulfure.}},\ \underbrace{NaO,\ SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}}$$

dans le deuxième,

$$\underbrace{NaS}_{\text{Sulf. de sodium.}},\ \underbrace{HS}_{\text{A. sulfhyd.}},\ \underbrace{2\,ZnO,\ SO^3}_{\text{Sulf. de zinc.}} = \underbrace{2\,ZnS}_{\text{Sulfure.}},\ \underbrace{NaO,\ SO^3}_{\text{Sulf. de soude.}},\ SO^3, HO$$

L'acidité est faible quand on emploie le sulfate de zinc, qui n'agit que très-peu sur l'acide sulfhydrique; elle est au contraire bien tranchée quand on emploie l'acétate de zinc ou le sulfate de plomb, qui décomposent entièrement le sulfhydrate de sulfure.

5° L'argent ou le cuivre se ternissent à peine dans l'eau de Luchon (à l'abri de l'air), et ils en abaissent très-peu le titre ; ces métaux indiquent cependant l'existence d'une trace d'acide sulfhydrique libre dans cette eau, mais ce n'est qu'une *trace.*

6° La composition des eaux de Bagnères de Luchon est telle, qu'il est très-facile d'expliquer le dégagement d'acide sulfhydrique qui a lieu quand on les fait bouillir, sans avoir recours à l'existence d'un sulfhydrate de sulfure, et de comprendre pourquoi, lorsque l'eau est décomposée par le sulfure de sodium, l'acide sulfhydrique provenant de cette réaction n'est pas retenu par la soude qui s'est produite en même temps. En effet, Bayen a observé le premier (et les chimistes qui l'ont suivi ont confirmé ce fait) que lorsque l'eau sulfureuse blanchit, le dépôt qui la trouble se compose de soufre, d'acide silicique et de matière organique; ces eaux contiennent donc de l'acide silicique dissous à la faveur du sulfure de sodium, et une partie de cet acide se dépose à mesure que le sulfure qui la tenait en dissolution se détruit. Or M. Aubergier a démontré que lorsqu'on faisait bouillir une dissolution de sulfure de sodium au contact de l'acide silicique, l'eau était décomposée, et qu'il se produisait du silicate de soude et de l'acide sulfhydrique libre. On voit donc pourquoi l'acide sulfhydrique n'est pas retenu par la soude; on voit aussi pourquoi une eau qui traverse des roches granitiques, dans lesquelles on ne trouve que de l'orthose et pas d'*albite,* contient cependant du silicate de soude.

$$\underbrace{NaS}_{\text{Sulfure de sodium.}},\ \underbrace{SiO^3}_{\text{A. silicique.}},\ HO = \underbrace{NaO,\ SiO^3}_{\text{Silicate de soude.}},\ \underbrace{HS}_{\text{A. sulfhydrique.}}$$

7° Cette cause de dégagement de l'acide sulfhydrique n'agit pas toute seule; en effet, les eaux de Bagnères de Luchon contiennent aussi en dissolution de l'oxygène qui peut bien venir en aide à la réaction précédente : ainsi

$$\underbrace{2\,NaS}_{\text{Sulfure.}},\ HO,\ O^3 = \underbrace{2\,NaO,\ SO^2}_{\text{Sulfite de soude.}},\ \underbrace{HS}_{\text{Acide sulfhydrique.}}$$

Il se produirait un sulfite basique de soude avec dégagement d'acide sulfhydrique, ou plus probablement un mélange de silicate et de sulfite neutre de soude, toujours avec dégagement d'acide sulfhydrique. Mes expériences démontrent en effet que c'est du sulfite, et non pas de l'*hyposulfite de soude,* qui existe dans les eaux qui ont été altérées par l'air et qui n'ont pas blanchi.

8° Enfin l'eau elle-même peut décomposer le sulfure de sodium, et je crois que cette troisième cause d'altération agit comme les précédentes. Il est vrai que dans ce dernier cas, on ne voit pas clairement pourquoi la soude qui se produit pendant la réaction ne retient pas l'acide sulfhydrique; mais ce fait a ses analogues en chimie : ainsi, quand on concentre une dissolution d'acétate neutre de potasse, une bonne partie de l'acide acétique se volatilise vers la fin de l'opération, et l'acétate devient basique; on sait d'ailleurs que, dans le cas de l'action de l'eau pure sur le sulfure de sodium, les choses se passent d'une manière moins simple. J'ai constaté en effet que l'oxygène de l'eau décomposée se porte en partie sur le sodium, en partie sur le soufre, et donne lieu à des produits dont l'étude est fort difficile; je me propose de publier plus tard un travail sur ce sujet. Au reste, cette dernière cause de dégagement d'acide sulfhydrique n'agit que d'une manière accessoire dans le cas des eaux de Luchon; les deux premières sont les plus efficaces.

9° J'ai préparé des dissolutions de sulfhydrates de sulfure en leur donnant un degré de concentration tout pareil à celui des eaux de la Reine ou de Bayen ; je les ai examinées comparativement à l'eau naturelle, et indépendamment des caractères distinctifs que j'ai signalés plus haut, j'ai observé les suivants :

Si l'on agite l'eau naturelle avec une quantité de sulfate de zinc un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter le soufre qu'elle renferme, elle perd complétement son odeur; les papiers imprégnés d'acétate de plomb ou d'acide arsénieux qu'on promène à la surface du liquide ne sont nullement altérés; la solution de sulfhydrate de sulfure conserve, au contraire, une odeur d'acide sulfhydrique, noircit le papier d'acétate de plomb, et jaunit celui d'acide arsénieux. Voici les proportions que j'ai employées dans mes essais.

Sulfhydrate de sulfure de sodium anhydre	0,070 gr.
Sulfate de zinc cristallisé.	0,300
Eau distillée privée d'air.	1,000

Les considérations qui précèdent sont fortifiées par les résultats de l'analyse quantitative de l'eau de la Reine; en effet, le dosage exact du soufre et de la soude ne conduit pas à admettre un sulfhydrate de sulfure, mais bien un sulfure neutre.

On doit encore à M. Filhol quelques observations que je crois devoir faire connaître.

1° La composition chimique des sources varie non-seulement avec les saisons, mais aussi d'un jour à l'autre et même aux diverses heures de la même journée.

Il a établi ce premier résultat par quatre cents essais sulfhydrométriques faits sur les lieux, au griffon même de chaque source, et avec des précautions minutieuses. Les variations de composition sont assez fortes pour que les médecins doivent sérieusement s'en préoccuper.

2° Deux cent onze observations, qui comprennent un intervalle de temps de six mois, et qui ont été faites moitié par lui, moitié par M. François, ingénieur des mines, établissent qu'en général les eaux sont plus sulfureuses quand le baromètre monte, et le deviennent moins quand il descend : cette loi s'est vérifiée cent soixante et dix fois sur deux cent onze, soit environ quatre-vingts fois sur cent.

3° Les eaux de Bagnères de Luchon contiennent peu de carbonate de soude; mais elles en renferment réellement, même quand on les analyse auprès de la source.

Les eaux minérales sulfureuses monosulfurées de Barèges, de Cauterêts, de Bagnères de Luchon, de Saint-Sauveur, d'Aix, de Molitz, d'Escaldas, les eaux Bonnes et les eaux dites Chaudes, ainsi que les eaux d'Enghien, sont utilement employées dans les cas de maladies chroniques de la peau, de scrofules, de rhumatismes *chroniques,* d'engorgements rhumatiques, de paralysies, d'anciens ulcères opiniâtres, d'hydropisies des articulations, de suppurations internes, et principalement de celles des organes du bas-ventre. N'a-t-on pas vu, dans quelques cas d'oppressions nerveuses de la poitrine, l'administration de ces eaux couronnée du plus grand succès ? On les fait prendre à l'intérieur, coupées avec du lait ou avec une décoction émolliente : on commence ordinairement par un verre de cette boisson, ou bien on les emploie sous forme de bains ou de douches. Les eaux sulfureuses artificielles, convenablement préparées, remplissent à peu près les mêmes indications.

Sulfhydrométrie. — Dupasquier, mettant à profit l'action de l'iode sur l'acide sulfhydrique, a cherché à déterminer la proportion de soufre contenu dans les eaux sulfureuses. Voici comment il opérait : on verse dans l'eau sulfureuse, tenant en suspension de l'amidon, une dissolution alcoolique d'iode; celui-ci décompose l'acide sulfhydrique pour former de l'acide iodhydrique; l'amidon ne se colore pas en bleu, tant qu'il se produit de l'acide iodhydrique; mais dès qu'il ne s'en forme plus, l'alcoolat d'iode colore l'amidon en bleu. Il est évident qu'en employant une dissolution alcoolique d'iode *titrée,* c'est-à-dire pouvant décomposer des proportions d'acide sulfhydrique connues à l'avance, d'après la

dissolution d'iode employée, il sera facile de calculer la quantité d'acide sulfhydrique que renferme l'eau sulfureuse.

M. Filhol propose de substituer à l'alcoolat d'iode une dissolution d'iodure *iodure* de potassium; cette dissolution, dont le coefficient de dilatation est trente fois moindre que celui de l'alcool, fournit des résultats infiniment plus comparables que l'alcoolat d'iode. Les erreurs que peut occasionner la présence du carbonate de soude, quand on soumet les eaux sulfureuses à l'action du sulfhydromètre, sont assez grandes pour qu'on ne doive pas les négliger. Le titre est toujours trop fort quand on n'a pas neutralisé ce carbonate. Dupasquier conseillait d'opérer cette neutralisation à l'aide d'un acide, ce qui donnait lieu à une perte d'acide sulfhydrique. M. Filhol se sert, avec raison, de chlorure de baryum, qui produit du carbonate de baryte, dont le titre est nul au sulfhydromètre.

DU CALCIUM. Ca. Équivalent = 250.

Le calcium ne se trouve jamais dans la nature qu'à l'état de fluorure, de chlorure, etc., ou à l'état d'oxyde combiné avec divers acides, c'est-à-dire à l'état de *sel*. Ce métal n'a été obtenu qu'en très-petite quantité, en sorte qu'il a été impossible d'étudier toutes ses propriétés : on sait qu'il est blanc, très-brillant, argentin, fort difficile à fondre, et qu'il absorbe l'oxygène avec beaucoup de rapidité, pour passer à l'état d'oxyde; il est susceptible de former deux *oxydes*. Il existe au moins deux sulfures de calcium; Berzelius en admet trois. Le *monosulfure* CaS est blanc, d'une saveur âcre et alcaline, peu soluble dans l'eau : on n'a pas essayé de l'obtenir cristallisé; il résulte de l'action du charbon sur le sulfate de chaux à une forte chaleur, ou de celle de l'acide sulfhydrique sur la chaux suspendue dans l'eau. Le *bisulfure hydraté,* CaS^2, 3 HO, en cristaux jaunes orangés, soluble dans 400 parties d'eau à $16^o + 0^o$, est le résultat de l'action de l'eau bouillante et du soufre sur la chaux. Le *pentasulfure,* Ca S^5, s'obtient en faisant bouillir pendant longtemps le protosulfure avec de l'eau et du soufre. Il peut être employé en médecine en remplacement du soufre; son bas prix doit souvent le faire préférer pour la préparation des bains sulfureux. La poudre de Pyhoret, dont on se sert quelquefois contre la gale, en frictions dans la paume de la main, et à la dose de 2 à 4 grammes par jour, n'est que du sulfure de calcium broyé et délayé dans un peu d'huile d'olives.

Le *phosphore* peut former avec le calcium un phosphure brun-marron, Ph Ca^2, qui décompose l'eau en dégageant du phosphure d'hydrogène

spontanément inflammable, et en donnant naissance à de l'hypophosphite de chaux. Celui que l'on obtient en traitant la chaux, à une température élevée, par la vapeur de phosphore, contient 2 équivalents de phosphate de chaux et 5 de phosphure de calcium.

Le *chlore* uni au calcium donne un chlorure que l'on trouve dans les eaux de la mer, de plusieurs fontaines, et dans les matériaux salpêtrés, et qui a été longtemps désigné sous les noms de *muriate de chaux desséché, d'ammoniaque fixe* = Ca Cl. Chauffé dans un creuset, il éprouve d'abord la fusion aqueuse s'il contient de l'eau, puis la fusion ignée; dans ce dernier état, il constitue le *phosphore de Homberg :* on l'a appelé ainsi, parce qu'après avoir été fondu et refroidi, il devient lumineux par le frottement, surtout dans l'obscurité; dans cet état, il est demi-transparent, lamelleux, fixe, et ne conduit point l'électricité; sa saveur est âcre, piquante et amère; il se dissout dans un *quinzième* de son poids d'eau à 15°, et il n'exige que la moitié de son poids du même liquide à 0°; sa dissolution aqueuse saturée ne bout qu'à 169°; il attire puissamment l'humidité de l'air, ce qui le rend d'un très-grand usage pour dessécher les gaz et pour obtenir des froids artificiels. Sa dissolution aqueuse évaporée fournit de longs prismes à six pans, striés et terminés par des pyramides à surfaces très-aiguës = CaCl, 6 HO. Si on le fait bouillir pendant quelque temps avec de la chaux hydratée, on obtient de l'*oxychlorure* de calcium en longs cristaux prismatiques = Ca Cl, 3 CaO, 15 HO; ce corps existe souvent dans les résidus de la préparation de l'ammoniaque. Le chlorure = CaCl, 6 HO, perd 4 équivalents d'eau à 100°, et devient très-propre à dessécher les gaz; chauffé plus fortement, il abandonne toute son eau. Il est très-soluble dans l'alcool. Fourcroy l'a proposé comme fondant, et il a été depuis employé dans les engorgements et les tumeurs squirrheuses, mais il est rarement administré aujourd'hui; à haute dose, il est purgatif. On peut s'en servir pour conserver des préparations anatomiques. On le *prépare* en décomposant le carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique, en faisant évaporer, et en faisant fondre le produit solide. Le résidu de l'opération qui fournit l'ammoniaque est en grande partie formé par ce chlorure; il n'est en effet mêlé que d'un peu de chaux, dont on le débarrasse aisément en traitant par l'eau froide, qui dissout rapidement tout le chlorure, et en le fondant ensuite dans un creuset.

Le calcium existe très-abondamment dans la nature, combiné avec le *fluor,* Ca Fl. Les minéralogistes le désignent sous le nom de *spath fluor.* Il est tantôt pur, incolore, cristallisé en cubes ou en octaèdres; tantôt, et le plus souvent, il est combiné avec le silex, de l'argile, etc. : alors il

est coloré en bleu, en violet, en jaune ou en rose; il existe en France, en Saxe et en Angleterre. Il est insoluble dans l'eau, insipide et inaltérable à l'air; il se dissout dans l'acide fluorhydrique. Si l'on jette sur des charbons rouges les cristaux cubiques fournis par la nature, ils décrépitent légèrement; chauffé dans une cuiller en fer, il devient lumineux longtemps avant la chaleur rouge, et il dégage une lumière tantôt violette, tantôt verte, suivant les échantillons; chauffé plus fortement, il fond et donne un verre transparent. On l'emploie dans la préparation des acides fluorhydrique, fluoborique et fluosilicique, etc. (Voyez, pour les autres propriétés de ce corps, les *caractères des fluorures*, pag. 291.)

Caractères distinctifs du calcium. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'air, qui le transforme en oxyde (chaux).

Préparation. On l'obtient en décomposant la chaux à l'aide de la pile; cette décomposition est favorisée par l'intervention du mercure, qui se combine avec le calcium aussitôt qu'il est mis en liberté, et le préserve ainsi de l'oxydation. On distille cet amalgame; le mercure se volatilise, et le calcium reste. On ne peut conserver ce métal qu'avec de grandes précautions et en le plaçant sous l'huile de naphte.

DU PROTOXYDE DE CALCIUM (CHAUX). CaO.

La chaux est un des produits que l'on trouve le plus abondamment dans la nature, quoiqu'elle n'y existe jamais pure; le plus souvent, elle est combinée avec les acides carbonique, sulfurique, phosphorique et azotique.

La chaux pure est blanche (1), d'une saveur âcre, caustique, verdissant fortement le sirop de violettes, et rougissant la couleur du curcuma; son poids spécifique est de 2, 3. Si on élève fortement sa température au moyen du chalumeau à gaz de Brook, elle fond et donne des globules vitrifiés qui ont la couleur de la cire jaune; cette fusion est accompagnée d'une flamme de couleur pourpre, et n'aurait pas lieu au feu le plus violent de nos fourneaux. Soumise à l'action de la pile voltaïque, la chaux se décompose en oxygène et en calcium. Elle est sans action sur les gaz *oxygène* et *hydrogène*, sur le *bore* et sur le *carbone*.

Le *phosphore*, le *soufre*, l'*iode* et le *brome*, à une température élevée,

(1) La chaux obtenue de la pierre calcaire est d'un blanc grisâtre quand elle est privée d'eau, et blanche lorsqu'elle est combinée avec ce liquide; elle renferme de l'alumine, de l'acide silicique, de l'oxyde de fer, et parfois un peu de magnésie et d'oxyde de manganèse.

donnent avec la chaux un phosphure, un sulfure, un iodure et un bromure de calcium, en déplaçant l'oxygène de l'oxyde, et en formant des acides phosphorique, sulfurique, iodique et bromique, qui s'unissent à une portion de chaux non décomposée. Ces composés possèdent les propriétés que j'ai indiquées à la p. 399.

Le *chlore,* en agissant sur la chaux vive et sèche à une température élevée, en dégage l'oxygène, et donne du chlorure de calcium (voy. p. 400); tandis que si la chaux contient de l'eau, il se formera du chlorure de chaux, comme je le dirai plus loin.

L'*azote* est sans action sur la chaux.

Exposée à l'*air,* la chaux vive commence par se combiner avec l'humidité, puis elle absorbe le gaz acide carbonique, et se transforme en un composé défini de carbonate et d'hydrate $=$ CaO, Co^2, CaO, HO, mêlé en outre de beaucoup d'*hydrate.*

Si l'on verse sur de la chaux vive quelques gouttes d'*eau,* celle-ci est rapidement absorbée sans que la chaux paraisse mouillée; le mélange s'échauffe; il s'exhale de la vapeur; la chaux se fendille, acquiert un plus grand volume, blanchit et se réduit en poudre: on dit alors que la chaux *foisonne,* qu'elle est *délitée* ou éteinte; elle est à l'état d'*hydrate,* CaO, HO. Dans cette expérience, la température s'élève jusqu'à 300°; c'est à l'aide de cette chaleur qu'une portion d'eau se réduit en vapeur au centre même du morceau de chaux, et c'est à l'effort que fait cette vapeur pour se dégager qu'il faut attribuer la division de cet oxyde. Cette vapeur d'eau peut être employée avec avantage pour faire prendre des bains de vapeurs dans des lieux où l'on est dépourvu des appareils nécessaires; il suffit de placer la personne dans une baignoire ou un cuvier, d'en couvrir l'ouverture en laissant sortir la tête de l'individu, et alors d'éteindre devant lui un morceau de chaux vive placé dans une terrine. La température dégagée est plus que suffisante pour déterminer la fusion du soufre qui recouvre l'extrémité des allumettes soufrées; aussi quelques-unes de ces allumettes, plongées dans le sein d'un morceau de chaux divisé par l'eau, s'enflamment-elles aussitôt qu'on les met en contact avec l'air, pourvu que le morceau sur lequel on opère soit assez gros.

L'un des meilleurs moyens d'hydrater complétement et de bien diviser la chaux consiste à verser sur de la chaux vive de l'eau distillée bouillante; en quelques instants, l'extinction est opérée, même quand on agit sur une grande quantité.

Lorsque la chaux a été réduite en poudre par ce moyen, on peut la faire dissoudre dans l'eau. D'après Dalton, une partie d'eau à 15°, 6 cen-

tigrades dissout $^1/_{770}$ de son poids de chaux *anhydre* et $^1/_{584}$ d'hydrate de chaux, tandis qu'à 100° elle ne dissout qu'un $^1/_{1270}$ de chaux *anhydre* et $^1/_{952}$ d'hydrate; ajoutons à cela que l'eau à 0° dissout deux fois plus de chaux qu'à 100° : la dissolution porte le nom d'*eau de chaux*. S'il y a beaucoup plus de chaux, on obtient une pâte laiteuse, à laquelle on donne le nom de *lait de chaux*. On distingue dans les pharmacies l'eau de chaux *première*, *seconde*, etc. ; ordinairement celle-ci est moins caustique que l'autre, parce qu'elle ne contient pas de potasse, tandis que la première en renferme 7 pour 100, suivant Descroizilles (1); mais il est évident que, si la chaux est pure et dissoute en assez grande quantité pour saturer l'eau, ces liqueurs ne doivent pas différer entre elles. L'eau de chaux enfermée sous le vide, et placée à côté d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentrée, donne de petits cristaux transparents qui sont des hexaèdres réguliers coupés perpendiculairement à leur axe, CaO,HO. On ne pourrait obtenir que très-difficilement l'hydrate de chaux cristallisé en faisant évaporer la dissolution à l'air, parce que l'eau de chaux en attirerait l'acide carbonique et se transformerait en carbonate (crème de chaux) insoluble. On peut aussi faire cristalliser parfaitement la chaux hydratée en décomposant un sel calcaire au moyen de la pile électrique (Riffaut et Chompré).

Caractères distinctifs. 1° L'acide carbonique précipite l'eau de chaux en blanc, le carbonate déposé se dissout dans un excès d'acide carbonique; 2° l'acide sulfurique concentré ne trouble pas l'eau de chaux, phénomène qui tient à ce que le sulfate de chaux formé est plus soluble que la chaux, et par conséquent trouve assez d'eau pour être tenu en dissolution; 3° la chaux forme avec l'acide chlorhydrique un chlorure très-déliquescent; 4° la chaux est précipitée de toutes ses combinaisons par l'acide oxalique ou les oxalates solubles; le précipité est blanc, pulvérulent, et insoluble dans l'acide acétique concentré.

Tous les *acides* peuvent se combiner avec la chaux et donner naissance à des sels calcaires.

Le sucre se combine avec la chaux et la rend très-soluble dans l'eau.

Lorsqu'on fait chauffer dans un creuset parties égales de chaux et d'acide silicique, on obtient, si la température est assez élevée, un silicate blanc fondu, demi-transparent sur les bords, tenant le milieu entre la

---

(1) Les $^7/_{100}$ de potasse proviennent du bois qui a servi à la préparation de la chaux; en sorte que, si, comme cela se pratique le plus ordinairement aujourd'hui, on emploie du charbon de terre, au lieu de bois, la chaux ne doit pas contenir de potasse.

porcelaine et l'émail, et faisant feu avec le briquet, quoique faiblement (Kirwan). Si on ajoute de la magnésie, on obtient un verre d'un beau jaune. Lorsqu'on verse de l'eau de chaux dans une dissolution de *silicate de potasse* (liqueur de cailloux), il se forme un précipité composé de silicate de chaux (stuc); la possibilité de combiner l'acide silicique avec de la chaux est d'ailleurs parfaitement prouvée par les expériences de Vicat. On peut également fondre complétement, à une température élevée, un mélange de 33, de 25 ou de 20 parties de chaux, et de 67,75 ou 80 parties d'argile (Hermann).

La chaux est formée de 71,43 de calcium et de 28,57 d'oxygène.

Usages. On emploie la chaux pour préparer la potasse, la soude et l'ammoniaque, pour chauler le blé, pour boucher les fissures qui se forment quelquefois dans les bassins pleins d'eau, et pour conserver les œufs frais. Unie au sable et à l'eau, elle constitue le mortier dont on fait usage comme ciment dans la bâtisse, qui a la propriété de durcir en se séchant, et par conséquent d'adhérer fortement aux surfaces des pierres auxquelles il sert seul de liaison. Elle est également employée dans la saponification des corps gras avec lesquels on forme des bougies *stéariques*, dans la *défécation* des sucs qui doivent fournir le sucre, et dans la purification du gaz de l'éclairage. On s'en sert aussi comme *amendement* dans l'agriculture, lorsqu'il s'agit de corriger les mauvais effets d'une terre trop argileuse. Son action sur l'économie animale mérite de fixer l'attention; avalée en poudre à la dose de 4 à 8 grammes, elle détermine l'empoisonnement à la manière des substances âcres et corrosives; les animaux ne tardent pas à succomber, et l'on trouve après la mort une vive inflammation des tissus du canal digestif. On employait autrefois la chaux à l'état solide pour cautériser; mais on l'a abandonnée depuis que l'on fait un si grand usage de la pierre à cautère, de la pierre infernale, etc. *L'eau de chaux* a été souvent administrée avec succès, suivant Whytt, pour combattre la formation de la gravelle. Andry l'a vue réussir dans certaines tympanites; on en a retiré des avantages dans la diarrhée, le hoquet, les éructations, et dans tous les cas où il se développe un acide dans l'estomac; elle a été également employée dans le diabète et dans les affections vermineuses. On en donne 200, 250, 300 grammes par jour avec autant de lait ou d'une décoction mucilagineuse. Injectée dans l'anus, dans le vagin ou dans l'urèthre, elle a été quelquefois utile pour arrêter les anciennes dysenteries muqueuses, certaines diarrhées, les gonorrhées passives virulentes, les flueurs blanches, les suppurations de vessie, etc. On l'a employée extérieurement pour laver les ulcères sordides dont les bords

sont mous et infiltrés, et pour résoudre les engorgements des articulations. Giuli dit avoir obtenu le plus grand succès des bains d'eau de chaux dans les rhumatismes aigus et dans la goutte; la température de ces bains doit être plus élevée que celle des bains tièdes. On se sert avec avantage d'un mélange d'eau de chaux et d'acétate de plomb (sel de Saturne) contre les brûlures. Enfin l'eau de chaux paraît avoir réussi dans la teigne, dans la gale, et dans quelques autres maladies de la peau. Elle entre dans la composition de l'eau phagédénique.

Préparation. On fait chauffer dans un creuset de *platine* du marbre blanc (carbonate de chaux); au bout d'une heure ou deux, si la chaleur a été assez forte, on obtient de la *chaux* pure, car tout le gaz acide carbonique s'est dégagé. Une petite quantité d'eau favorise cette décomposition, non pas en raison de la tendance qu'elle a à se combiner avec la chaux, mais bien parce qu'une fois réduite en vapeur, elle déplace l'acide carbonique et l'empêche de faire pression sur celui qui reste engagé avec la chaux (Gay-Lussac, *Ann. de chim.,* octobre 1836). Pour se procurer la chaux en grand, on chauffe la pierre à chaux (carbonate) dans des fours ayant la forme d'un cône renversé, en employant de préférence le charbon de terre: les phénomènes chimiques sont absolument les mêmes. Si le carbonate de chaux (pierre calcaire) contient, comme cela a souvent lieu, des proportions assez considérables de magnésie, d'oxyde de fer, d'argile, d'acide silicique, etc., la chaux que l'on obtient est *maigre,* ne s'échauffe que très-peu avec l'eau, et ne *foisonne* pas; dans ces, cas il ne faut pas trop chauffer la pierre, car il se formerait une espèce de fritte, et la chaux ne serait plus propre aux constructions; il faut cependant la calciner assez pour lui faire perdre tout l'acide carbonique qu'elle renferme. On dit que la chaux est *grasse* quand la pierre calcaire qui l'a fournie ne renferme qu'une petite proportion de ces matières étrangères.

DU BIOXYDE DE CALCIUM. CaO^2.

M. Thénard a prouvé, en 1818, que la chaux (protoxyde de calcium) est susceptible de se suroxyder et de former un hydrate de bioxyde, qui est en paillettes très-fines. On obtient ce nouvel oxyde en versant de l'eau de chaux dans l'eau oxygénée contenant de l'acide chlorhydrique ou azotique; l'eau oxygénée cède de l'oxygène à la chaux, et l'hydrate de bioxyde se précipite.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE CALCIUM.

Les dissolutions calcaires ont une saveur amère et salée; elles sont toutes précipitées par la potasse ou la soude, par les carbonates de potasse, de soude ou d'ammoniaque; l'*ammoniaque ne les tronble pas;* le précipité obtenu en vertu de la loi dont j'ai parlé à la page 311 est du carbonate de chaux blanc, qui, étant desséché et calciné, donne la chaux vive. L'acide oxalique décompose toutes les dissolutions des sels calcaires et se précipite avec la chaux; le précipité, peu soluble dans un excès d'acide oxalique, très-soluble dans l'acide azotique, se décompose par la calcination et laisse de la chaux vive; l'oxalate d'ammoniaque opère encore mieux cette décomposition. Les dissolutions aqueuses des sels de chaux ne précipitent pas par l'acide sulfurique quand elles sont *étendues,* tandis que le contraire a lieu si elles sont *concentrées.*

Carbonate, CaO, CO^2.— Ce sel se trouve très-abondamment dans la nature : il constitue la craie, la pierre à chaux, les marbres, les stalactites, les albâtres, l'arragonite, le spath d'Islande, et une foule de variétés de cristaux qui ornent les cabinets de minéralogie; il fait partie de tous les terrains cultivés, des enveloppes des mollusques, des crustacés, des radiaires, et des nombreux polypiers; enfin il entre dans la composition de quelques eaux de source, où il est tenu en dissolution par un excès d'acide carbonique. Il est insoluble dans l'eau; par conséquent insipide; il est soluble dans un excès d'acide carbonique : c'est à cette solubilité et à sa précipitation spontanée, au contact de l'air, qu'est due la formation des stalactites et de ces sortes de pétrifications que l'on produit en exposant des objets quelconques dans les eaux qui sont chargées de carbonate de chaux. Il est inaltérable à l'air et décomposable, par la simple action de la chaleur, en gaz acide carbonique et en chaux, à moins qu'il ne soit chauffé sous une forte pression (Hall, voy. p. 7); il partage avec les autres carbonates les propriétés déjà exposées à la page 326. On s'en sert pour préparer la chaux vive, pour bâtir, etc.; tout le monde connaît les nombreux usages du marbre. Le carbonate de chaux doit être regardé comme absorbant; les yeux d'écrevisses, les écailles d'huitres, les coquilles d'œufs, les coraux, etc., tant vantés par les anciens médecins, et que l'on emploie encore aujourd'hui pour absorber les acides qui se développent dans l'estomac, ne doivent leurs propriétés qu'au carbonate de chaux qui entre dans leur composition; on peut faire usage de ces substances dans les cas où la magnésie est indiquée (voy. *Magnésie*).

Préparation (voy. p. 317, 3[e] procédé).

Carbonate de chaux hydraté, $Ca,Co^2,5HO$. — En exposant à l'air de l'eau sucrée tenant de la chaux en dissolution (voy. *Sucre*), on peut obtenir du carbonate de chaux hydraté, blanc, cristallisé en rhomboèdres très-aigus, insipides, insolubles, d'une densité de 1,783 à + 10°. Il abandonne son eau de cristallisation et devient pâteux à la température de 30° à 40°; si on le chauffe à 100°, il perd toute son eau.

Phosphates de chaux.— Il existe plusieurs phosphates de chaux. *Phosphate basique* $= 3\ CaO, PhO^5, 2\ HO$. On le trouve dans la nature, principalement à Logrosan, en Estramadure, où il sert comme pierre à bâtir; il est combiné soit avec le chlorure, soit avec le fluorure de calcium, et constitue alors l'*apathite* de Werner. Il est blanc et insoluble dans l'eau. On l'obtient en versant du chlorure de calcium dans du phosphate de soude à 3 équivalents de base $= 3\ NaO, PhO^5, 24\ HO$.

Phosphate de chaux neutre $= 2\ CaO, HO, PhO^5, 3\ HO$. — Il existe dans plusieurs eaux minérales. Il est blanc, cristallin, et insoluble dans l'eau. On l'obtient en versant du chlorure de calcium dans une dissolution de phosphate de soude ordinaire $= 2\ NaO, HO, PhO^5, 24\ HO$.

Phosphate des os, $8CaO, 3Ph\ O^5$ (1). — Ce sel existe dans les os de tous les animaux et dans toutes les matières végétales et animales; il fait quelquefois partie des calculs vésicaux. Le phosphate des os pur peut être fondu en un verre transparent, tandis que s'il contient un excès de chaux, il ne donne, après la fusion, qu'une masse opaque; chauffé avec du potassium dans un tube de verre, il se décompose et fournit du phosphure de calcium, dont les caractères sont très-saillants (voy. p. 399), et qui, mis dans l'eau acidulée, dégage du phosphure d'hydrogène gazeux; cette propriété permet de reconnaître un demi-milligramme de phosphate de chaux. Il est insoluble dans l'eau, et par conséquent insipide. Traité à froid par l'acide sulfurique concentré, il cède à cet acide la chaux qu'il renferme, et se transforme en acide phosphorique; si l'on n'emploie pas assez d'acide sulfurique, il se produit du biphosphate de chaux soluble que l'on peut séparer du sulfate de chaux au moyen de l'eau. Le phosphate des os sert à la préparation du phosphate acide dont on fait usage pour extraire le phosphore. On n'emploie jamais ce sel, en médecine, à l'état de pureté; on administrait autrefois, dans l'angine, l'*album græcum* ou l'excrément des chiens auxquels on avait fait ronger des os, et qui est principalement composé de phosphate de chaux; ce sel

(1) D'après M. Raewsky, ce sel serait formé de $3\ CaO, PhO^5$.

fait partie de la poudre de James ; il constitue presque à lui seul la *corne de cerf* calcinée au blanc, avec laquelle on prépare le plus souvent la décoction blanche de Sydenham, employée avec tant de succès comme adoucissant dans les anciens dévoiements, les ténesmes, les épreintes de la dysenterie, la phthisie, etc.

Préparation. On l'obtient en saturant l'excès d'acide du *biphosphate* par l'ammoniaque.

Biphosphate de chaux, $CaO,2HO,PhO^5$.—Il est constamment le produit de l'art ; il est déliquescent, et par conséquent très-soluble dans l'eau ; il cristallise en paillettes nacrées. Exposé à l'action du calorique, il se dessèche, se boursoufle, et donne un verre insipide, CaO,PhO^5, insoluble, sans action sur l'*infusum* de tournesol, s'il a été préparé dans un creuset de terre, parce que le creuset a cédé une certaine quantité d'acide silicique; tandis qu'il a une saveur acide, qu'il rougit le tournesol, et qu'il est un peu soluble dans l'eau, s'il a été obtenu dans un creuset de platine. Le charbon le décompose à une température élevée, s'empare de l'oxygène de l'acide, et le phosphore est mis à nu. L'ammoniaque, la potasse, la soude et leurs carbonates, versés dans une dissolution de ce sel, en saturent l'excès d'acide, et le phosphate de chaux se précipite. L'eau de chaux le transforme entièrement en phosphate insoluble. On fait usage de ce sel pour extraire le phosphore.

Préparation. On chauffe les os de bœuf, de mouton, etc., jusqu'à ce que toute la matière animale qu'ils renferment soit décomposée; on obtient des cendres qui sont principalement formées de phosphate de chaux et de carbonate de chaux ; on les passe au tamis, et on les réduit en une bouillie liquide au moyen de l'eau ; on mêle peu à peu cette bouillie avec un tiers de son poids d'acide sulfurique concentré, et on agite : l'acide enlève au phosphate une partie de la chaux, et décompose tout le carbonate, en sorte qu'il y a dégagement de gaz acide carbonique et formation de sulfate et de biphosphate de chaux ; le mélange de ces deux sels est très-consistant, presque solide, et sa température assez élevée à raison de l'action de l'acide sulfurique sur l'eau et sur la chaux ; on l'abandonne à l'air pendant quelques jours ; il en attire l'humidité, et la décomposition devient plus complète ; alors on y verse de l'eau bouillante, qui dissout le biphosphate de chaux et un peu de sulfate de chaux ; on décante après avoir laissé reposer, et on traite de nouveau le résidu par de l'eau bouillante, opération que l'on recommence deux ou trois fois. On filtre les liqueurs à travers une toile serrée, et on les fait évaporer, jusqu'en consistance sirupeuse, dans une chaudière de plomb; par ce moyen, on en sépare presque tout le sulfate de chaux,

qui est très-peu soluble; on décante le liquide sirupeux; on lave le sulfate de chaux, afin de dissoudre tout le biphosphate; on réunit les eaux de lavage et on les fait évaporer: la masse obtenue est le biphosphate de chaux, qui peut être vitrifié par la chaleur. Si ce phosphate doit servir à la préparation du phosphore, on emploie pour le préparer 5 parties de cendres d'os et 2 parties d'acide sulfurique concentré; il importe de ne pas ajouter une plus grande quantité d'acide sulfurique si l'on veut obtenir le phosphore de l'acide phosphorique : en effet, il résulte des expériences de M. Javal que l'acide phosphorique est plus volatil qu'on ne le croyait généralement, et que si on ne le fixe pas à l'aide d'une certaine quantité de chaux ou de tout autre alcali, il se volatilise en partie et échappe à la décomposition; or, dans le cas dont il s'agit, le moyen le plus sûr de le fixer consiste à ne lui enlever, par l'acide sulfurique, que la portion de chaux strictement nécessaire pour que l'expérience ait un plein succès.

Phosphate de chaux composé de phosphate neutre et de biphosphate.— Il est blanc, à réaction acide, décomposable par l'eau en phosphate neutre et en biphosphate. On l'obtient en dissolvant le phosphate neutre dans l'acide phosphorique, et en précipitant le sel par l'alcool.

Sulfate (plâtre, gypse, sélénite, etc.): CaO, SO^3 quand il est *anhydre;* $CaO,SO^3, 2HO$, s'il est *hydraté.*— Ce sel existe très-abondamment dans la nature à l'état anhydre ou à l'état d'hydrate; tantôt il est cristallisé, tantôt amorphe; on le trouve assez souvent en dissolution dans les eaux de puits. Lorsqu'il a été obtenu dans les laboratoires à l'état d'*hydrate,* il cristallise en octaèdres, en prismes hexaèdres avec sommets tétraèdres, en lentilles, ou sous forme d'aiguilles blanches, satinées, peu consistantes; il est presque insipide, soluble dans 332 $^3/_{10}$ d'eau froide ou bouillante (Lassaigne), plus soluble dans l'eau chargée d'acide sulfurique, verdissant lentement le sirop de violettes. Soumis à l'action du calorique, les cristaux de sulfate de chaux décrépitent et deviennent opaques; ils perdent leur eau de cristallisation à 130°, mais ils peuvent facilement la reprendre en augmentant de volume, et en donnant ainsi naissance à une masse compacte, volumineuse, qui constitue le plâtre dont on se sert pour enduire les murailles. Chauffé dans un creuset, le sulfate de chaux fond et donne un émail blanc. Le *charbon* le transforme en sulfure de calcium (voy. p. 322). Exposé à l'air, il en attire l'humidité, s'il a été préalablement desséché; mais il ne tombe pas en *déliquium.*

Usages. Il sert pour faire le plâtre. Lorsque celui-ci est destiné aux objets de sculpture, il suffit de calciner le sulfate de chaux pur pour le

priver de l'eau qu'il renferme, et de le tamiser; si l'on veut s'en servir pour les objets de construction, on a conseillé, après l'avoir calciné, de le mêler avec un dixième de son poids environ de chaux, si toutefois le sulfate dont il s'agit ne contient pas de carbonate de chaux : par ce moyen, le plâtre absorbe, dit-on, plus d'eau en se solidifiant, acquiert plus de dureté et de ténacité. Gay-Lussac réfute cette assertion, et pense qu'il faut chercher la différence des divers degrés de consistance que prennent avec l'eau les plâtres cuits, dans la dureté qu'ils présentent à l'état cru, dureté qu'on ne peut expliquer, et qu'on doit prendre comme un fait; ce qu'il y a de certain, c'est que l'addition de la chaux aux plâtres peu consistants ne les améliore pas sensiblement; d'ailleurs le plâtre cuit ne renferme pas ordinairement de chaux libre, lors même qu'il contenait du carbonate de chaux avant la calcination. Les expériences de M. Payen établissent que la cuisson la plus utile du plâtre a lieu à 80° environ, et que si on le chauffe même au-dessous de la température à laquelle il devient rouge, il peut perdre totalement la qualité essentielle de se solidifier avec l'eau. Le sulfate de chaux sert encore pour faire le *stuc*, composition qui imite parfaitement le marbre, et que l'on prépare en gâchant le plâtre avec une dissolution de gélatine (colle forte), et en ajoutant au mélange encore en bouillie des substances colorées : on l'applique lorsqu'elle est sèche, et on la polit après l'avoir appliquée sur les objets que l'on veut en recouvrir. On est parvenu, il y a quelques années, à donner au plâtre la dureté du marbre, en le faisant bouillir dans une dissolution d'alun ou de sulfate de zinc, lorsqu'il a été préalablement desséché, et en le faisant cuire une seconde fois avant de l'employer, comme s'il n'avait subi aucune modification. Il suffit, d'après M. Herpin, de **12** kil. de plâtre cuit et pulvérisé, mélangés à 2 kil. ½ de poussier de charbon, pour solidifier et désinfecter immédiatement les déjections stercorales produites par un individu pendant une année entière; le résultat de cette action constitue un engrais très-actif et durable, sans odeur ni apparence désagréable (*Journ. de pharmacie*, déc. 1849). Le sulfate de chaux dissous dans l'eau est laxatif : on sait que les eaux de puits ou de source chargées de sélénite sont crues, pesantes, et occasionnent quelquefois le dévoiement.

Préparation (voy. p. 317, 1er ou 2e procédé).

Ooxalate de chaux, CaO, C^2O^3, 2 HO. — Existe dans plusieurs lichens et dans les calculs muraux. Il est blanc, insoluble dans l'eau; décomposé par la chaleur, il laisse de la chaux vive. Il est à peine soluble dans l'acide acétique, et très-soluble dans les acides azotique et chlorhydrique.

Chlorure de chaux ou d'oxyde de calcium.—J'ai déjà dit que si l'on fait passer du *chlore* gazeux parfaitement sec à travers du protoxyde de calcium dont la température a été élevée dans un tube de porcelaine, on obtient du gaz oxygène et du chlorure de calcium. En faisant arriver du chlore gazeux sur de la chaux éteinte, en poudre fine et humectée, il se forme un produit généralement connu sous le nom de *chlorure de chaux,* et qui est regardé par quelques chimistes comme un mélange d'hypochlorite de chaux, CaO, ClO, de chlorure de calcium, CaCl, et de chaux hydratée.

Ce produit est pulvérulent et blanc; il répand une légère odeur chlorée et se dissout dans l'eau; sa dissolution décolore l'indigo, précipite du chlorure d'argent par l'azotate de ce métal, et de l'oxalate de chaux par l'oxalate d'ammoniaque.

Elle absorbe l'acide carbonique de l'air, laisse dégager du chlore, et finit par se décomposer; si elle marque 100 degrés au chloromètre et qu'on enlève la croûte de carbonate de chaux, il s'en forme une autre, et ainsi de suite : au lieu de cela, si on n'enlève pas la croûte de carbonate de chaux, la chaux est décomposée en oxygène qui se dégage, et en calcium qui s'unit au chlore; en sorte que le chlorure de chaux se trouve transformé en chlorure de calcium. Si, au lieu de 100 degrés, le chlorure n'en marque que 66, il donne naissance, dans cette dernière circonstance, à du chlorure de calcium mêlé d'un dix-huitième de chlorate de chaux. — L'action de l'air sur le chlorure de chaux *sec* est la même, parce qu'il en attire l'humidité : aussi finit-il par tomber en *déliquium,* parce qu'il se change en chlorure de calcium (Morin, de Genève).

Les acides affaiblis, s'ils sont employés en quantité suffisante, en dégagent le chlore, et il se forme un sel de chaux.

$$\underbrace{\mathrm{CaO, Cl}}_{\text{Chlorure de calcium.}}, \mathrm{Acide} = \underbrace{\mathrm{CaO, acide}}_{\text{Sels de chaux.}}, \underbrace{\mathrm{Cl}}_{\text{Chlore.}}$$

Dans l'hypothèse où ce corps serait formé d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium, l'eau de l'acide transformerait le chlorure de calcium en acide chlorhydrique et en oxyde de calcium, en même temps que l'acide employé décomposerait l'hypochlorite de chaux et en séparerait l'acide hypochloreux : il se dégagerait d'abord de l'acide hypochloreux; mais cet acide réagirait aussitôt sur l'acide chlorhydrique, et il se formerait de l'eau et du chlore.

$$\mathrm{ClO, HCl} = 2\,\mathrm{Cl, HO}$$

Comme, selon son degré de concentration, la dissolution de chlorure de chaux possède un pouvoir décolorant et désinfectant qui varie, on a indiqué les deux procédés suivants pour doser son titre. 1° Ce moyen est fondé sur la propriété que possède une quantité déterminée de chlore, à quelque état qu'il se trouve, de décolorer une quantité de dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique, qui lui correspond exactement. La dissolution qui sert pour ces essais contient 1 partie d'indigo dissous dans 9 parties d'acide sulfurique à 66 degrés; elle est ensuite étendue d'une quantité d'eau convenable pour qu'un volume de chlore en décolore dix fois ce même volume. On se sert, pour effectuer cette analyse, d'une petite burette graduée, appelée *chloromètre,* de telle façon qu'en prenant une quantité déterminée de dissolution d'indigo, on voit par le nombre de centimètres cubes qu'indique la burette quel pouvoir décolorant possède une liqueur qui contient du chlorure de chaux.

Ce premier moyen présente un inconvénient grave; la dissolution d'indigo s'altère promptement, et on est exposé à commettre des erreurs lorsqu'on opère avec une dissolution un peu ancienne. Le procédé suivant doit être préféré.

2° On verse peu à peu un volume déterminé de dissolution de chlorure de chaux dans un volume donné d'une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique privé d'acide sulfureux. On colore cette dissolution en bleu par deux ou trois gouttes de sulfate d'indigo; le chlore du chlorure transformera rapidement l'acide arsénieux en acide arsénique, et n'agira sur l'indigo que lorsque l'acide arsénieux sera complétement transformé : aussi arrivera-t-il un moment où, la liqueur étant encore bleue, il n'y aura pourtant plus d'acide arsénieux; alors, par l'addition d'une seule goutte de dissolution de chlorure, la liqueur se décolorera et ressemblera à de l'eau; on arrêtera l'opération dès que l'on aura obtenu ce résultat. Il est évident que des chlorures de chaux contenant 1, 2, 3, 4, 5, 6 parties de chlore devront être employés en quantités différentes pour parvenir à décolorer une dissolution d'acide arsénieux dont la force *sera toujours la même :* c'est précisément d'après les proportions de dissolution de chlorure que l'on aura été obligé d'employer que l'on jugera la force de ce chlorure.

M. Balland, de Tours, et après lui M. Marozeau, ont proposé de faire usage de protochlorure de mercure, et de voir combien il faudrait de chlorure de chaux pour faire passer ce protochlorure à l'état de bichlorure. M. Lassaigne a eu recours à l'iodure de potassium pour apprécier les proportions de chlore contenues dans ces chlorures.

Procédé de Gay Lussac par l'acide arsénieux. On prépare une *disso-*

lution arsénieuse normale en dissolvant 4 gr., 440 d'acide arsénieux dans 3 décilitres d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il y ait un litre de dissolution. L'expérience prouve que cette quantité de liqueur arsenicale normale exige juste un litre de chlore gazeux supposé sec (3 grammes 170 milligrammes) pour être complétement transformée en acide arsénique; en sorte que si un litre de dissolution normale est détruit par deux litres d'eau chlorée ou de chlorure de chaux dissous, c'est que dans ces deux litres il y a 3 gr., 170 de chlore. S'il ne faut qu'un demi-litre d'eau chlorée ou de chloru re de chaux dissous pour obtenir le même résultat, c'est que ces deux liqueurs chlorées renferment aussi chacune 3 gr., 170 de chlore.

On commence par préparer un litre de la dissolution aqueuse de chlorure de chaux dont on veut déterminer le titre. Ce litre a été obtenu avec 10 grammes de ce chlorure solide et de l'eau ; il est évident que si ce chlorure contenait quelques matières insolubles, l'eau ne les aurait point dissoutes. Qu'importe ? Le litre d'eau renfermerait toute la proportion de matière décolorante contenue dans les 10 grammes de chlorure. A l'aide d'une pipette graduée, on fait tomber dans un vase de 3 à 4 décilitres, en verre blanc et à fond plat, 10 centimètres cubes de la dissolution normale arsénieuse, colorée en bleu par deux ou trois gouttes de sulfate d'indigo. On remplit exactement, avec la dissolution du chlorure de chaux dont j'ai parlé, une burette graduée, dont chaque division représente un dixième de centimètre cube; on verse cette dissolution goutte à goutte dans la liqueur arsénieuse colorée; on cesse d'en ajouter dès que l'on s'aperçoit que la coloration bleue disparaît. On lit alors, sur la burette, le nombre de divisions qu'il a fallu employer pour arriver à cette décoloration, et l'on calcule ainsi : admettons que l'on ait employé 108 divisions de dissolution de chlorure de chaux pour décomposer 10 centimètres cubes de dissolution arsénieuse, il faudrait, puisque ces 108 divisions représentent 10 centimètres cubes 8 dixièmes, qu'il y eût dans le chlorure 10 centimètres cubes de chlore. Si l'on veut savoir combien il y a de chlore dans le litre de chlorure, il ne s'agira que d'établir la proportion suivante :

$$10{,}8 : 10 :: 1000 \text{ (un litre)} : x,\ x = 926 \text{ cent. cubes.}$$

Le chlorure analysé marque donc 92,6 degrés chlorométriques. Un kilogramme de ce chlorure contient 100 fois autant de chlore, c'est-à-dire 293 gr., 542; ce qui correspond à 9260 centilitres.

Si, au lieu d'opérer comme je l'ai dit, on versait la dissolution *normale* dans celle du chlorure, cette liqueur, qui contient beaucoup d'a-

cide chlorhydrique, éliminerait plus de chlore que n'en pourrait absorber l'acide arsénieux, et le chlore se dégagerait à l'état de liberté.

Le chlorure de chaux du commerce marque ordinairement 80 à 110 degrés chlorométriques; d'où il suit qu'il renferme par kilogramme 80 à 110 litres de chlore, facile à dégager par les acides.

Préparation. On obtient le chlorure de chaux solide, employé à la désinfection des matières animales, en faisant arriver du chlore gazeux sur de la chaux vive éteinte ou sur un lait de chaux; il faut employer un excès de chaux, autrement il se formerait du chlorate de chaux. On aura atteint le point de saturation convenable, lorsqu'une partie de ce chlorure, dissous dans 130 parties d'eau, décolorera 4 parties $1/2$ de sulfate d'indigo.

Si l'on voulait avoir du chlorure de chaux liquide, on mettrait dans 40 litres d'eau 1 kilogramme $1/2$ de chaux *vive* délitée, et on ferait arriver le chlore gazeux jusqu'à saturation; on devrait, avant d'employer ce chlorure, l'étendre d'eau. En général, il faut, dans la préparation de ce corps, agir à froid et éviter l'élévation de température, parce qu'alors il se décompose et se transforme en chlorure de calcium et en chlorate de chaux (*Ann. de phys. et de chim.*, février 1828).

Ce sel est employé avec le plus grand succès pour désinfecter les fosses d'aisances et pour enlever l'odeur des matières putréfiées. Il agit sur l'économie animale comme stimulant. On ne l'emploie guère à l'intérieur que pour désinfecter l'haleine; à l'extérieur, on s'en sert avec beaucoup de succès dans le traitement de divers ulcères, de plaies fétides, et surtout du charbon, de la pourriture d'hôpital, des plaies gangréneuses et cancéreuses, du cancer du sein et de la matrice, de certaines dartres rongeantes, des ulcérations des gencives, de la langue, de la membrane pituitaire, etc. On l'a aussi employé avec succès contre la gale.

Azotate, CaO, AzO^5, 4HO. — Ce sel fait partie des plâtras et des divers matériaux salpêtrés dont on se sert pour obtenir l'azotate de potasse; il existe aussi en quantité notable dans les eaux des fontaines de Stockholm. Il est très-déliquescent et par conséquent très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Une partie d'eau suffit pour en dissoudre 4 ou 5 parties; cette dissolution cristallise très-difficilement: on peut cependant obtenir l'azotate de chaux cristallisé en prismes hexagones en le faisant dissoudre dans l'alcool; sa saveur est très-âcre. Le *phosphore de Baudouin,* qui a la propriété de luire dans l'obscurité, n'est autre chose que ce sel parfaitement desséché. Il ne sert qu'à la formation du salpêtre.

Préparation (voy. p. 317, 1er et 2e procédés).

DU BARYUM. Ba. **Équivalent** = 858

Le baryum ne se trouve dans la nature qu'à l'état de sel. Il n'a été obtenu jusqu'ici qu'à l'aide de la pile ou en décomposant à une chaleur rouge le protoxyde de baryum anhydre par la vapeur du potassium. Il est blanc, brillant comme l'argent, et malléable, plus dense que l'acide sulfurique concentré, fusible à la chaleur rouge. On ne peut pas le distiller; il s'oxyde rapidement à l'air, à la température ordinaire.

Le *soufre* peut se combiner avec le baryum en plusieurs proportions par des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour former les sulfures de potassium; mais ces différents degrés de sulfuration n'ont pas encore été tous examinés. Le *monosulfure,* BaS, 6HO, cristallisé est sous forme de lames blanches, sóyeuses, d'une saveur âcre, sulfureuse, plus solubles dans l'eau bouillante que dans l'eau froide; ce *solutum* peut dissoudre du soufre et former des polysulfures; à l'air, il se transforme en hyposulfite (voy. *Sulfures*, p. 282). On l'obtient en décomposant le sulfate de baryte par $1/_6$ de charbon et une certaine quantité de colle de farine à un feu violent.

Le *chlorure de baryum,* BaCl, est solide, incolore, d'une saveur âcre, piquante, inaltérable à l'air, fusible à la chaleur rouge, indécomposable par la chaleur, et sans action sur l'oxygène. Cent parties d'eau à 15° en dissolvent 43,5 p. et 77 p. à la température de 105,48; ainsi dissous, il peut cristalliser en prismes à quatre pans très-longs et peu épais, BaCl, 2HO, qui décrépitent sur les charbons ardents, presque insolubles dans l'alcool absolu. On l'emploie dans les laboratoires comme réactif.

Le chlorure de baryum est un des poisons les plus violents; appliqué sur le tissu cellulaire, à la dose de quelques centigrammes, il est rapidement absorbé, et détermine des convulsions qui ne tardent pas à être suivies de la mort; il exerce, indépendamment de cette action, une irritation locale capable de produire l'inflammation des parties avec lesquelles il a été en contact. Le meilleur antidote de ce sel et des autres préparations de baryte est sans contredit la dissolution d'un sulfate, tel que ceux de soude, de magnésie ou de potasse : en effet, ces sels ont la propriété de décomposer tous ces poisons et de les transformer en sulfate de baryte insoluble, qui est sans action sur l'économie animale. Le chlorure de baryum a été prôné par Crawfort comme un excellent remède contre les scrofules : je l'ai souvent employé et vu employer sans succès. Quoi qu'il en soit, on doit l'administrer à la dose de 1 à 5 centigrammes dans une tasse d'eau distillée. On l'a également préconisé

contre l'hydropisie et comme anthelminthique; on s'en est également servi comme excitant et escharotique faible, en lotions sur les ulcères scrofuleux.

Préparation. On traite le sulfure de baryum par l'acide chlorhydrique; le chlorure reste en dissolution, l'excès de soufre se précipite, et il se dégage du gaz acide sulfhydrique. En grand, on calcine dans un four à réverbère du sulfate de baryte pulvérisé avec la moitié de son poids de chlorure de calcium; il se forme du chlorure de baryum soluble et du sulfate de chaux peu soluble; on traite par l'eau froide, et on décante rapidement.

L'iodure de baryum, BaI, est le produit de l'art; il cristallise en prismes très-fins ou en aiguilles; il ne fond pas à la chaleur rouge; chauffé avec du gaz oxygène, il abandonne de l'iode; quoique très-soluble dans l'eau, il n'est que faiblement déliquescent. Exposé à l'air, il se colore et passe à l'état d'iodure ioduré (voy. p. 288). Il est sans usages. On l'obtient en dissolvant la baryte dans l'acide iodhydrique et en chauffant le produit jusqu'au rouge. Il a été quelquefois employé à l'extérieur sous forme de pommade dans les engorgements scrofuleux.

Caractères distinctifs du baryum. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'eau à froid, qui le transforme en protoxyde (baryte).

Préparation. On obtient ce métal en décomposant un sel de baryte, comme il a été dit à la page 401.

DES OXYDES DE BARYUM.

On connaît deux oxydes de ce métal, le protoxyde et le bioxyde.

Protoxyde de baryum (*baryte, barote,* ou *terre pesante*), BaO. — La baryte n'existe pas dans la nature à l'état de pureté; mais on la trouve combinée avec l'acide carbonique, et principalement avec l'acide sulfurique. Elle est solide, poreuse, d'une couleur grise, plus caustique que la strontiane; elle verdit le sirop de violettes et rougit la couleur de curcuma; son poids spécifique est de 4.

Soumise à l'action du chalumeau à gaz, la baryte fond en émail blanc grisâtre. On peut la décomposer au moyen de la *pile électrique.*

Le gaz *oxygène* est absorbé par le protoxyde de baryum soumis à une chaleur rouge, et il en résulte du bioxyde. L'*hydrogène,* le *bore* et le *carbone,* sont sans action sur la baryte. Le *phosphore* la décompose à une chaleur rouge, et donne du phosphate de baryte et un phosphure de baryum d'un rouge brun, qui jouit, comme ceux de calcium et de strontium, de la propriété de décomposer l'eau. Le *soufre* la décompose aussi

à une température élevée, et forme un trisulfure de baryum (voy. p. 285) et du sulfate, ou de l'hyposulfite de baryte, suivant la température. Si l'on fait passer l'*iode* sur de la baryte rouge de feu, on obtient un *sous-iodure de baryte*. Si, au lieu d'*iode*, on fait passer du *chlore* gazeux, le protoxyde de baryum est décomposé, et il en résulte du gaz oxygène et du *chlorure de baryum*. Le chlore peut se combiner avec la baryte hydratée, et former un chlorure de baryte (voy. p. 329).

Exposé à l'air à la température ordinaire, le protoxyde de baryum en attire d'abord l'humidité, puis l'acide carbonique, passe à l'état de carbonate de protoxyde, augmente de volume, acquiert une couleur blanche, et se réduit en poudre. Si on élève sa température, il absorbe à la fois l'oxygène et l'acide carbonique de l'air, passe en partie à l'état de bioxyde de baryum, et en partie à l'état de carbonate de protoxyde; mais si on continue à le chauffer, le bioxyde de baryum formé se décompose et devient protoxyde, qui s'unit encore avec l'acide carbonique de l'air, en sorte que le tout finit par se transformer en carbonate de protoxyde de baryum, difficilement décomposable par la plus haute chaleur.

La baryte se boursoufle, et donne lieu aux mêmes phénomènes que la chaux, lorsqu'on la met en contact avec une petite quantité d'*eau*; l'hydrate blanc qui en résulte a pour formule BaO, HO; il est indécomposable par la chaleur; il suffit de 20 parties d'eau à 15° et de 2 parties d'eau bouillante pour le dissoudre; il est évident que le *solutum* concentré de baryte, fait à chaud, doit déposer, par le refroidissement, une certaine quantité de ce protoxyde hydraté; il se sépare alors sous forme de prismes hexagones, terminés à chaque extrémité par une pyramide tétraèdre; quelquefois aussi on obtient des octaèdres. Ces cristaux, $BaO, 10\ HO$, sont formés de 45,8 de baryte et de 54,2 d'eau; ils fondent dans leur eau de cristallisation à une température peu élevée; si on les chauffe davantage, ils perdent 9 équivalents d'eau, et passent à l'état de *monohydrate*.

Caractères distinctifs. 1° L'eau de baryte verdit le sirop de violettes; 2° l'acide carbonique la précipite en blanc; 3° une goutte d'acide sulfurique, versée dans une dissolution *très-étendue* de baryte, la trouble sur-le-champ, et ne tarde pas à y former un précipité blanc de sulfate de baryte insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique; 4° l'acide sulfurique monohydraté, versé sur la baryte solide et caustique, la rend incandescente.

Les *acides* se combinent tous avec elle, et donnent des sels dont je m'occuperai après avoir fait l'histoire du bioxyde.

Le protoxyde de baryum est formé de 89,57 de métal et de 10,43 d'oxygène.

Usages et action sur l'économie animale. La baryte n'est employée que dans les laboratoires de chimie comme réactif. Son action sur l'économie animale est très-meurtrière; elle est rapidement absorbée lorsqu'on l'applique sur le tissu cellulaire; elle agit sur le système nerveux, et ne tarde pas à déterminer la mort.

Préparation. On obtient la baryte en décomposant l'azotate de cette base, comme je le dirai pour la strontiane (voy. p. 423).

Bioxyde de baryum, BaO^2. — Il est constamment le produit de l'art; sa couleur est grise blanchâtre; il est caustique, et verdit le sirop de violettes; si on le chauffe fortement, il se décompose en oxygène et en protoxyde. Tous les corps *simples* non métalliques, avides d'oxygène, le décomposent à une température élevée, lui enlèvent une portion de son oxygène, et le transforment en protoxyde (baryte). Que l'on fasse chauffer, par exemple, ce bioxyde avec du gaz *hydrogène*, il y aura dégagement de chaleur et de lumière verdâtre, absorption du gaz, et formation d'un hydrate de protoxyde; d'où il suit que l'hydrogène s'est combiné avec une portion d'oxygène du bioxyde pour former de l'eau qui s'est unie au protoxyde résultant. Le chlore liquide le décompose à froid; il se dégage de l'oxygène, et l'on obtient de l'hypochlorite de baryte. L'*eau* froide le transforme en hydrate, BaO^2, 6 HO, peu soluble dans l'eau; à 100°, ce bioxyde hydraté est décomposé en oxygène qui se dégage et en protoxyde de baryum qui se dissout dans l'eau. Ces caractères suffisent pour distinguer ce corps de tous les autres; on s'en sert pour la préparation du bioxyde d'hydrogène.

On obtient le bioxyde de baryum en chauffant à 300° ou à 400°, dans une cloche courbe disposée sur la cuve à mercure, le protoxyde avec du gaz oxygène, ou en décomposant l'azotate de baryte par la chaleur, ou en projetant sur de la baryte rouge des petites quantités de chlorate de potasse; dans ce dernier cas, on sépare par l'eau le chlorure de potassium provenant de la décomposition du chlorate.

DES SELS DE BARYTE.

Les sels de baryte sont formés par un acide et par le protoxyde de baryum (baryte); le bioxyde ne peut se combiner avec les acides sans se transformer en protoxyde.

Les sels de baryte solubles dans l'eau précipitent en blanc par les carbonates de potasse, de soude ou d'ammoniaque : le carbonate de baryte

déposé, décomposable à une température excessivement élevée, se décompose facilement à une chaleur rouge, si on le fait chauffer avec du charbon, et donne de la baryte. L'acide sulfurique et les sulfates solubles y font également naître un précipité de sulfate de baryte blanc, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique. Aucun de ces sels ne colore en pourpre la flamme d'une bougie. Le chromate de potasse, même étendu de beaucoup d'eau, y fait naître un précipité de chromate jaune. L'acide hydrofluosilicique en précipite des cristaux blancs.

Carbonate, BaO, CO^2. — Ce sel se trouve en Angleterre, dans la haute Styrie, en Sibérie et dans le pays de Galles : il est tantôt sous forme de masses celluleuses ou rayonnées, tantôt translucide et d'un gris jaunâtre; il est fusible à la chaleur blanche, décomposable à cette température, insoluble dans l'eau et inaltérable à l'air; il est très-légèrement soluble dans l'eau saturée d'acide carbonique. On emploie celui qui est récemment préparé, dans les laboratoires, à l'analyse des minéraux et pour séparer plusieurs oxydes les uns des autres. Introduit dans l'estomac, il se transforme, à la faveur de l'acide acétique contenu dans les voies digestives, en acétate, ou du moins en un sel soluble, et agit comme la baryte.

Préparation (voy. p. 317, 3e procédé).

Il existe un *bicarbonate* de baryte, BaO, 2 CO^2 : on l'obtient en dissolvant le précédent dans un courant d'acide carbonique.

Le précipité qui se produit en versant du sesquicarbonate de potasse ou de soude dans un sel soluble de baryte est-il du *sesquicarbonate* de baryte ?

Sulfate, BaO,SO^3. — Il se trouve assez abondamment en France, dans les départements du Puy-de-Dôme et du Cantal, en Hongrie, et près de Bologne. Tantôt il est cristallisé, tantôt il est en masses compactes, tuberculeuses, ou sous forme de rognons. Il est insoluble dans l'eau, insipide, inaltérable à l'air, indécomposable au feu, mais susceptible de fondre lorsqu'il est fortement chauffé. Le charbon le transforme en sulfure de baryum (voy. p. 322). Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et le *solutum* est décomposé par l'eau, qui s'empare de l'acide et précipite le sulfate; on peut, en évaporant cette dissolution, en obtenir des cristaux. Il est formé de 65,71 de baryte et de 34,29 d'acide sulfurique. Mêlé avec de l'eau et de la farine, il peut former une pâte que l'on réduit en gâteaux minces, et qui a la propriété de luire dans l'obscurité lorsqu'on l'a chauffée jusqu'au rouge; on la désignait autrefois sous le nom de *phosphore de Bologne*; on ignore quelle est au juste la composition du produit de cette calcination, ainsi que la

cause de sa phosphorescence. On emploie le sulfate de baryte pour préparer la baryte, et comme fondant, dans les fonderies de cuivre de Birmingham. En Angleterre, on s'en sert comme mort aux rats. Je l'ai souvent fait prendre à des chiens, à la dose de 32 grammes, sans qu'ils aient éprouvé la moindre incommodité.

Préparation. On l'obtient par double décomposition, en versant un sulfate dissous dans une dissolution d'azotate ou de chlorure de baryum. On doit bien laver le précipité, car en se déposant le sulfate de baryte entraîne avec lui une certaine quantité de sels solubles, et notamment des azotates alcalins qui existent dans la dissolution; il faut encore faire bouillir le précipité, déjà bien lavé, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Azotate, BaO, Az O^5. — On n'a jamais trouvé ce sel dans la nature. Il cristallise en octaèdres demi-transparents, qui ne contiennent pas d'eau; sa saveur est âcre; chauffé jusqu'au rouge dans un creuset, il décrépite, se décompose comme tous les azotates, et se transforme en gaz oxygène, en gaz acide azoteux et en baryte ou en bioxyde de baryum. Il est inaltérable à l'air; il se dissout dans 8 parties d'eau froide et dans 3 d'eau bouillante; il est beaucoup moins soluble dans une liqueur acide. On s'en sert pour préparer la baryte, et comme réactif.

Préparation. On décompose le sulfate de baryte par le charbon, comme dans la préparation de l'azotate de strontiane (voy. p. 423).

DU STRONTIUM. Sr. **Équivalent** = 548.

Le strontium ne se trouve dans la nature qu'à l'état de sulfate et de carbonate de strontiane. La difficulté qu'il y a à le séparer des produits qui le renferment fait que l'on n'a pas encore pu l'étudier avec soin. Il est blanc, brillant, solide, et plus pesant que l'acide sulfurique; il conserve son éclat pendant plusieurs heures, cependant il finit par absorber l'oxygène de l'air et former un oxyde terreux, connu sous le nom de *strontiane;* il brûle vivement s'il est chauffé avec le contact de l'air. Il existe deux oxydes de strontium.

On connaît au moins deux sulfures de strontium. Le *monosulfure,* SrS, est une sulfobase puissante; on l'obtient en chauffant jusqu'au rouge blanc un mélange exactement fait de sulfate de strontiane et de charbon.

Le *chlorure de strontium anhydre,* Sr Cl, est solide, blanc, d'une saveur âcre; il éprouve la fusion ignée, sans se décomposer; il est déliquescent, et se dissout dans une fois et demie son poids d'eau à 15°, et dans $\frac{1}{5}$ de son poids d'eau bouillante; il se dissout aussi dans 19 parties

d'alcool bouillant, ce qui établit une différence entre le strontium et le baryum : ce solutum brûle avec une flamme purpurine. On peut l'obtenir cristallisé en longues aiguilles, qui sont des prismes hexaèdres, Sr Cl, 6 HO, fusibles dans leur eau de cristallisation. On le prépare en décomposant le carbonate de strontiane par l'acide chlorhydrique.

Caractères distinctifs du strontium. 1° Ses propriétés physiques ; 2° son action sur l'eau, à froid, qui le transforme en oxyde (strontiane).

Le strontium a été découvert par H. Davy.

Préparation. On l'obtient en décomposant un sel de strontiane par la pile, comme il a été dit à la page 401.

DU PROTOXYDE DE STRONTIUM (STRONTIANE). Sr O.

La strontiane n'existe pas dans la nature à l'état de pureté ; mais elle s'y trouve combinée avec les acides sulfurique, carbonique, ou avec le carbonate de chaux : dans ce dernier cas, elle constitue un très-grand nombre de variétés d'*arragonite*.

Privée d'eau, la strontiane est d'une couleur grisâtre ; elle est blanche lorsqu'elle a absorbé ce liquide ; sa saveur est plus caustique que celle de la chaux ; elle verdit fortement le sirop de violettes, et rougit la couleur du curcuma ; son poids spécifique est de 4.

Si on élève sa *température* au moyen du chalumeau à gaz de Brook, la strontiane produit une belle flamme ondoyante de couleur *pourpre ;* le centre du morceau est en pleine fusion ; le reste n'est qu'à demi fondu. Le fluide *électrique* la décompose, et agit sur elle comme sur la chaux. Elle n'absorbe pas l'oxygène, ce qui la distingue de la baryte. L'*hydrogène,* le *bore* et le *carbone,* ne lui font éprouver aucune altération. Elle se comporte avec le *phosphore,* l'*iode,* l'azote et l'*air* atmosphérique, comme la chaux et la baryte. Le *chlore* à froid, aussi bien qu'à une température élevée, agit sur elle comme sur la baryte. Le *soufre* la décompose à une chaleur rouge, et donne du sulfure de strontium et de l'hyposulfite de strontiane.

Mise en contact avec une petite quantité d'*eau,* elle se boursoufle comme la baryte, donne lieu aux mêmes phénomènes, mais avec un plus grand dégagement de calorique, et il en résulte un *hydrate* sec, SrO, HO, soluble dans 40 parties d'eau froide et dans 20 parties du même liquide bouillant : aussi une dissolution concentrée faite à chaud donne-t-elle, par le refroidissement, des cristaux de *surhydrate* de strontiane, Sr O, 10 HO, sous forme de lames minces, à bords terminés par deux facettes qui se joignent et forment un angle aigu ; quelquefois

l'on obtient des cubes. A 100°, cet hydrate perd 9 équivalents d'eau, mais il retient le dernier équivalent aux températures les plus élevées de nos fourneaux.

Caractères distinctifs. 1° L'eau de strontiane verdit le sirop de violettes; 2° elle est précipitée en blanc par l'acide carbonique; 3° une goutte d'acide sulfurique précipite du sulfate de strontiane blanc légèrement soluble dans l'eau : si la dissolution de strontiane est très-affaiblie, il n'y a point de précipité, parce que le sulfate qui en résulte trouve assez d'eau pour être dissous; 4° l'acide fluorhydrique silicé forme avec la strontiane un sel très-soluble dans un léger excès d'acide, tandis que cet acide précipite l'eau de baryte; 5° l'acide sulfurique monohydraté versé sur la strontiane solide ne la rend pas incandescente.

Tous les *acides* se combinent avec elle et donnent des sels parfaitement définis.

Préparation. On fait rougir dans un creuset de platine de l'azotate de strontiane pur (voy. p. 423); ce sel fond; son acide se décompose en oxygène et en acide azoteux, et il ne reste que la strontiane sous forme d'une masse poreuse; on la retire et on la conserve dans des flacons bouchés à l'émeri. Si l'on faisait l'opération dans un creuset de Hesse, ses parois seraient attaquées, et il faudrait le casser et faire bouillir les fragments avec de l'eau distillée, pour dissoudre au moins une partie de l'oxyde qui y adhérerait fortement.

DU BIOXYDE DE STRONTIUM. SrO^2.

M. Thénard est parvenu à suroxyder la strontiane en suivant le procédé décrit p. 405. Ce bioxyde est blanc, brillant, satiné, décomposable par le feu en oxygène et en protoxyde; l'eau surtout, à l'aide de la chaleur, le transforme en oxygène et en hydrate de protoxyde. Il est sans usages.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE STRONTIUM.

Les sels de strontiane, solubles dans l'eau, précipitent par les sulfates solubles, à moins qu'ils ne soient trop étendus d'eau, et par les carbonates de potasse, de soude ou d'ammoniaque; le précipité, qui est du carbonate de strontiane, est décomposé par le charbon à une chaleur rouge, et fournit de la strontiane facile à reconnaître (voy. p. 421). Ils donnent avec l'alcool méthylique une flamme d'un rouge carmin beaucoup plus intense qu'avec l'alcool. Ils ne sont point troublés par le chromate

de potasse étendu de beaucoup d'eau, ni par l'acide fluorhydrique silicé. Ils colorent en pourpre la flamme d'une bougie.

Carbonate, SrO, CO^2.— On le trouve, sous forme de fibres convergentes, à Strontiane en Écosse, au Pérou, etc. Il est insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air, décomposable, sans fondre, à une température au-dessus du rouge cerise par le charbon, et à une chaleur blanche lorsqu'il est chauffé seul. Il est sans usages ; on pourrait s'en servir pour préparer la strontiane, s'il était plus abondant.

Préparation (voy. p. 317, 3e procédé).

Sulfate, SrO, SO^3.— On le trouve en masses opaques à Montmartre, à Ménilmontant, près Paris, et en beaux cristaux prismatiques, en Sicile ; il existe encore à Saint-Médard et à Beuvron, département de la Meurthe. Il est blanc, fusible à une haute température, insipide, et très-peu soluble dans l'eau : en effet, une partie exige près de 4,000 parties de ce liquide pour se dissoudre. Cette dissolution précipite très-sensiblement par les sels de baryte. Le charbon le transforme en sulfure de strontium (voy. p. 322). L'acide sulfurique concentré le dissout mieux que l'eau, et on peut l'obtenir cristallisé en prismes rhomboïdaux en faisant évaporer la dissolution. On l'emploie pour préparer la strontiane.

Préparation (voy. p. 317, 3e procédé).

Azotate, SrO, AzO^5.— On ne le trouve pas dans la nature ; il cristallise en octaèdres ou en prismes irréguliers, anhydres si l'on n'agit pas à une température trop basse ; dans ce dernier cas, les cristaux ont une autre forme et contiennent 5 équivalents d'eau. Il a une saveur piquante ; la chaleur rouge suffit pour le fondre ; si on continue à le chauffer, il se décompose comme tous les azotates : il s'effleurit à l'air. L'eau à 15° en dissout environ $1/_5$ de son poids ; à 100° elle en dissout son poids. Il est insoluble dans l'alcool ; il suffit de le calciner pour en avoir la strontiane.

Il est employé par les artificiers pour colorer en un beau rouge les corps en combustion. En brûlant un mélange de 40 p. de ce sel, de 13 p. de soufre sublimé, de 10 p. de chlorate de potasse, et de 4 d'oxysulfure d'antimoine, on obtient les feux rouges du Bengale.

Préparation. On fait chauffer pendant deux heures, dans un fourneau à réverbère, un creuset contenant 6 parties de sulfate de strontiane et 1 partie de charbon parfaitement mêlés et passés au tamis, et l'on obtient un mélange de polysulfure de strontium et de charbon (voy. *Action du charbon sur les sulfates,* p. 322) ; on le pulvérise et on le met dans l'eau, qui dissout le polysulfure ; on traite la liqueur par l'acide azotique, qui décompose le polysulfure avec effervescence et dégagement

de gaz acide sulfhydrique ; il se précipite du soufre, et il se forme de l'azotate de strontiane que l'on peut obtenir en filtrant, après l'avoir fait chauffer pour le rendre plus soluble dans l'eau. Il est important, avant de mêler le sulfate de strontiane avec le charbon, de le faire bouillir pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique affaibli, pour le débarrasser du fer et de quelques autres matières qu'il pourrait contenir.

DU LITHIUM. Li. **Équivalent** = 80,37.

H. Davy a séparé le lithium de la lithine au moyen de la pile électrique. Il est blanc, et ressemble au sodium.

DE L'OXYDE DE LITHIUM. LiO, HO. **Équivalent** = 180,37.

Cet oxyde a été découvert en 1817, par M. Arfwedson, dans la pétalite d'Uto ; il existe aussi dans le triphane et dans la *tourmaline verte*, dite *lépidolithe* cristallisée, dans la *Minette* (roche des Vosges), dans les eaux de Carlsbad, d'Hofgeismar et de Pyrmont. A l'état d'*hydrate*, il est solide, blanc, inodore, et doué d'une saveur caustique, comme les autres alcalis fixes ; il verdit fortement les couleurs bleues végétales. Il forme, avec le soufre, un sulfure de couleur jaune, décomposable par les acides, et se comportant avec les différents réactifs comme les sulfures de potassium, de sodium, etc. Il n'est pas très-soluble dans l'eau et n'attire pas l'humidité de l'air. Il attaque le platine, qu'il ternit et noircit en l'oxydant, lorsqu'on le fait rougir dans un creuset de ce métal ; il pourrait même le percer. Il a plus d'affinité pour les acides que l'ammoniaque ; par conséquent il dégage celle-ci de ses combinaisons salines. Il ne précipite point le chlorure de platine, comme le fait la potasse. Il se distingue de la potasse et de la soude, parce qu'il est moins soluble dans l'eau, par la propriété de donner des sels déliquescents avec les *acides azotique* et *chlorhydrique*, et enfin par une plus grande capacité de saturation, suite nécessaire de la plus grande quantité d'oxygène qu'il contient, et par laquelle il paraît se rapprocher de la magnésie, qui jouit également de la propriété de former des sels déliquescents avec les acides azotique et chlorhydrique. Il est formé de 44,56 de lithium et de 55,44 d'oxygène.

Préparation. On décompose le carbonate de lithine par de l'hydrate de chaux qui s'empare de l'acide carbonique.

DES SELS DE LITHINE.

Ils sont incolores, excepté le chromate. Ceux qui sont dissous ne précipitent ni par la potasse, ni par la soude, ni par l'ammoniaque. Étendus d'eau, ils ne précipitent pas par les carbonates de ces bases; si les dissolutions sont très-concentrées, il peut se former un précipité de carbonate de lithine peu soluble; les acides phosphorique et fluorhydrique silicé les précipitent en blanc; les acides tartrique et perchlorique, ainsi que le sulfate d'alumine, ne les précipitent pas; le chlorure de platine y fait naître un précipité peu abondant. L'alcool tenant en dissolution un sel de lithine brûle avec une flamme purpurine, à peu près comme si c'était un sel de strontiane. Le phosphate de lithine étant peu soluble, il suffit de verser du phosphate de soude dans un sel de lithine dissous, et de faire évaporer pour obtenir du phosphate de lithine et de soude blanc pulvérulent.

DES SELS AMMONIACAUX.

En considérant l'ammoniaque comme un composé d'oxygène et d'un métal inconnu (l'*ammonium*, voy. p. 264), on doit nécessairement placer l'étude des sels ammoniacaux à la suite de l'histoire des sels formés par les métaux alcalins; si l'on envisage simplement les réactions de l'ammoniaque comme corps composé de H^3Az, on lui retrouve encore toutes les propriétés des alcalis.

Les sels ammoniacaux, composés d'un *oxacide hydraté*, contiennent constamment, ainsi que je l'ai déjà dit, un équivalent d'eau: aussi vient-on à déshydrater ces sels, ils n'existent plus, tout comme on ne peut pas les obtenir, si l'ammoniaque et l'acide sont *anhydres*. Si le sel ammoniacal renfermait plusieurs équivalents d'eau, on pourrait éliminer tous ces équivalents, *moins un*, sans qu'il cessât d'être un sel ammoniacal. Les sels composés d'un *hydracide* et d'ammoniaque sont formés de l'acide et de la base H^3Az, ou des éléments de celle-ci; l'eau n'est pas nécessaire à leur constitution; toutefois il en est qui renferment de l'eau de cristallisation (voy. *Action des acides sur l'ammoniaque*, p. 263).

Les sels *ammoniacaux* dont je parle sont en général inodores et solubles dans l'eau; leurs dissolutions ne sont pas précipitées par les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, ni par les sulfhydrates, ni par le cyanure de potassium et de fer, ni par les acides chlo-

rique, perchlorique et carbazotique; comme ceux à base de potasse, ils sont tous précipités en jaune-serin par le *chlorure de platine* (voy. p. 358); on distinguera ce précipité de celui que donnent les sels de potasse, parce qu'il fournit de l'hydrochlorate d'ammoniaque qui se volatilise, et qu'il laisse du platine quand on le chauffe avec de la potasse à une chaleur rouge; tandis que le précipité jaune obtenu avec les sels de potasse laisse du platine et du chlorure de potassium. Les sels ammoniacaux se troublent aussi, comme les sels de potasse, quand on les agite avec une dissolution concentrée de sulfate acide d'alumine, et forment de l'alun. *Triturés avec de la potasse, de la soude, de la chaux, de la baryte ou de la strontiane, ils sont décomposés, et laissent dégager du gaz ammoniac, facile à reconnaître à son odeur.* L'acide hydrofluosilicique y fait naître un précipité blanc gélatineux. Quelques-uns d'entre eux sont très-volatils, mais la majeure partie sont décomposés par le feu. Gay-Lussac a prouvé qu'un mélange de parties égales de phosphate et de chlorhydrate d'ammoniaque, ou de borate et de chlorhydrate d'ammoniaque, rendaient les tissus incombustibles; il suffit pour cela de tremper ces étoffes dans les dissolutions salines, puis de les sécher: on conçoit que, par l'action de la chaleur, le borate ou le phosphate d'ammoniaque se décomposent, que la base se volatilise, et que les acides phosphorique et borique *fondus* recouvrent le tissu de manière à le préserver du contact de l'air; toutefois ce tissu se détruit et se charbonne par l'action du feu, mais il ne brûle pas avec flamme, et ne peut par conséquent pas enflammer les parties qui l'avoisinent; il est tellement vrai que les sels ammoniacaux n'agissent que parce qu'ils ont fourni un verre qui a préservé le tissu de l'action de l'air, que *tous les sels solubles* capables d'éprouver la fusion ignée à la chaleur rouge obscure possèdent la même propriété.

Préparation et composition. On les prépare tous en saturant les acides par l'ammoniaque en dissolution ou en décomposant le carbonate d'ammoniaque. Ils contiennent, pour un équivalent d'acide, un équivalent de base lorsqu'ils sont neutres.

Carbonates.— Carbonate anhydre H^3Az, CO^2. Il est blanc, pulvérulent, et résulte de la combinaison lente de deux volumes de gaz ammoniac et d'un volume de gaz acide carbonique; il a une odeur ammoniacale et se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe. Mis dans l'eau, il en prend un équivalent et passe à l'état de *carbonate d'ammoniaque neutre*, H^3Az, HO, CO^2.

Sesquicarbonate (alcali volatil concret, sous-carbonate d'ammoniaque, sel volatil d'Angleterre), $2H^3Az, HO, 3CO^2$.— On ne le trouve que

dans certaines matières animales pourries ; il se développe quelquefois dans l'urine soumise encore à l'influence de la vie ; j'ai vu, chez deux individus atteints d'ictère symptomatique, cette liqueur excrémentitielle, loin d'être acide, contenir du sesquicarbonate d'ammoniaque au moment même où elle était rendue. Ce sel est solide et sous forme de petits cristaux qui imitent, en se réunissant, les feuilles de fougère ou les barbes d'une plume : il a une saveur caustique, piquante, urineuse ; son odeur est ammoniacale ; il verdit le sirop de violettes ; il est très-volatil. A une température voisine de zéro, il peut cristalliser en gros octaèdres à base rhombe ; mais alors il contient cinq équivalents d'eau. Lorsqu'on l'expose à l'air, il dégage de l'ammoniaque, du carbonate neutre d'ammoniaque hydraté, et se trouve changé en *bicarbonate*. Il se volatilise lorsqu'on le chauffe dans une cornue ou qu'on cherche à le dissoudre dans de l'eau bouillante ; d'où il suit qu'il ne peut être dissous dans ce liquide à la température de l'ébullition. Deux parties d'eau à 10° en dissolvent une partie, et beaucoup plus si elle est à 40° ; cette dissolution peut absorber du gaz acide carbonique et se transformer en bicarbonate ; elle dissout à merveille les carbonates d'yttria et de glucine, et les laisse précipiter lorsqu'on la fait bouillir. Chauffé à une température supérieure à celle à laquelle il a été formé, le sesquicarbonate d'ammoniaque se décompose, d'après Rose, en acide carbonique et en deux sels ammoniacaux de volatilité différente : le moins volatil $= 4\ H^3Az, 4\ HO, 5\ CO^2$, et l'autre $= 2\ H^3Az, HO, 2\ CO^2$. En distillant le premier de ces sels, on peut obtenir successivement quatre autres carbonates représentés par

$$4\ H^3Az,\ 4\ HO,\ 5\ CO^2,\ 8\ HO$$
$$4\ H^3Az,\ 4\ HO,\ 5\ CO^2,\ HO$$
$$H^3Az,\ HO,\ 2\ CO^2,\ 2\ HO$$
$$4\ H^3Az,\ 4\ HO,\ 7\ CO^2,\ 8\ HO$$

On emploie le sesquicarbonate d'ammoniaque comme réactif. Son action sur l'économie animale est à peu près la même que celle de l'ammoniaque, excepté qu'elle est moins forte. On l'a administré dans les fièvres dites ataxiques, dans certaines éruptions cutanées, dans la morsure des animaux venimeux, dans les convulsions des enfants dépendantes de la dentition. Peyrilhe le regardait à tort comme un puissant antisyphilitique ; on l'a également employé avec succès dans le croup : tantôt on l'a fait respirer pour provoquer la toux, tantôt on l'a appliqué au cou comme rubéfiant, tantôt enfin on l'a administré à l'intérieur. Réchou, qui s'en est servi souvent dans cette maladie, fait prendre de

temps en temps, et par cuillerées, un sirop préparé avec une partie de ce sel et 24 parties de sirop de guimauve; il administre en outre une tisane adoucissante ou de l'eau de chiendent pour étancher la soif, et il évite avec raison l'emploi des acides, qui décomposeraient le sesquicarbonate. Indépendamment de ces boissons, Réchou applique sur les parties latérales et antérieures du cou un mélange fait avec 4 grammes de sel et 60 grammes de cérat; il met sur cet onguent un sachet de cendres chaudes, et il le renouvelle toutes les quatre heures : la peau se couvre de boutons; on éprouve un sentiment de prurit et de cuisson pendant deux ou trois jours; l'épiderme se détache et tombe promptement en desquamation. En général, on ne doit donner à la fois que 30 à 50 centigrammes de sesquicarbonate d'ammoniaque à l'intérieur, car il agit comme un violent poison lorsqu'il est imprudemment administré.

Préparation. On introduit un mélange pulvérulent de deux parties de chlorhydrate d'ammoniaque, ou, ce qui est plus économique, de sulfate d'ammoniaque torréfié et d'une partie de carbonate de chaux dans une cornue de grès lutée, à laquelle on adapte un long récipient en verre ou en terre, et qui est placée dans un fourneau à réverbère. On remarque, en chauffant modérément la cornue, que les deux sels se décomposent : l'acide carbonique donne avec l'ammoniaque du sesquicarbonate volatil qui se dégage sous forme de vapeurs blanches, et dont on facilite la condensation dans le col de la cornue, à l'aide de linges mouillés; la chaux s'unit avec l'acide du sel ammoniacal employé; en sorte qu'il reste dans la cornue ou du sulfate de chaux, ou du chlorure de calcium. Il se dégage en outre de l'eau et du *gaz ammoniac;* le dégagement de ce gaz est dû à ce que les deux sels employés sont neutres, et que le sesquicarbonate contient trois équivalents d'acide carbonique et deux d'ammoniaque. Le sesquicarbonate obtenu sera d'autant plus blanc que le sel ammoniacal employé sera moins coloré. Un kilogramme de sel ammoniac peut fournir 7 à 800 grammes de sesquicarbonate d'ammoniaque.

Bicarbonate = $H^3Az, HO, 2CO^2, HO$.—Il répand à l'air une légère odeur ammoniacale et se volatilise lentement, sans perdre sa transparence. Il se dissout dans huit fois son poids d'eau froide; dans l'eau bouillante, il abandonne plus d'acide carbonique que d'ammoniaque, et tend à se transformer en carbonate neutre. On l'obtient en faisant arriver un excès d'acide carbonique dans de l'ammoniaque liquide ou dans une dissolution de sesquicarbonate.

Il existe encore deux autres bicarbonates contenant, l'un deux équivalents d'eau, et l'autre trois.

Oxalate d'ammoniaque neutre, H^3Az, HO, C^2O^3, HO. — Il cristallise en longs prismes tétraèdres, terminés par des sommets dièdres, d'une saveur très-piquante, inodores, efflorescents, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool ; distillé, il fournit de l'*oxamide.* Il est préféré à tous les autres réactifs pour déceler la présence de la *chaux.*

Phosphate, neutre $2H^3Az$, HO, PhO^5, HO. — On le trouve dans l'urine de l'homme, combiné avec le phosphate de soude, dans certains calculs vésicaux, uni au phosphate de magnésie, enfin dans les concrétions intestinales des animaux. On peut l'obtenir cristallisé en prismes à quatre pans par une évaporation spontanée, car si on chauffe sa dissolution, elle devient acide en perdant de l'ammoniaque et un équivalent d'eau. Il a une saveur piquante; il est inodore et verdit le sirop de violettes; il s'effleurit à l'air, abandonne une portion de base, et devient acide; il est soluble dans quatre parties d'eau froide et dans beaucoup moins d'eau bouillante, il est insoluble dans l'alcool; il est décomposé par le feu en ammoniaque et en eau qui se dégagent, et en acide *métaphosphorique* qui se vitrifie si la température est assez élevée, Ph O^5, HO; cependant ce verre retient toujours un peu d'ammoniaque. On l'emploie en minéralogie comme fondant; il sert aussi dans la fabrication des pierres précieuses artificielles.

Préparation. On le prépare en décomposant le biphosphate de chaux par un léger excès d'ammoniaque liquide; il se forme du phosphate de chaux insoluble et du phosphate d'ammoniaque soluble.

Phosphate ammoniaco-magnésien.—Il se trouve dans quelques calculs de la vessie de l'homme, où il est souvent parfaitement cristallisé. Il est insipide, fusible, presque insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air, et décomposable au feu. Il est sans usages.

Phosphate ammoniaco de soude = NaO, HO, H^3Az, HO, PhO^5, 8HO (huit équivalents d'eau de cristallisation). — Il existe dans l'urine, verdit le sirop de violettes, se dissout très-bien dans l'eau, et peut être obtenu cristallisé; il s'effleurit à l'air et perd de l'ammoniaque. Il est employé comme le borax dans les essais au chalumeau. On le prépare en faisant dissoudre une partie de sel ammoniac dans une dissolution concentrée de phosphate de soude, et en faisant cristalliser dans un endroit frais.

Sulfate neutre (sel ammoniacal secret de Glauber), H^3Az; HO, SO^3. — Il ne renferme pas d'eau de cristallisation; on ne le trouve qu'en petite quantité, combiné avec le sulfate d'alumine, et dans l'acide borique naturel. Il cristallise en petits prismes hexaèdres, terminés par des pyramides à six faces, ou en lames, ou en filaments soyeux, ou en aiguilles,

d'une saveur très-amère et très-piquante; chauffé, il décrépite légèrement; il éprouve ensuite la fusion aqueuse à 140°; au delà de 180°, il perd une portion d'ammoniaque, et se transforme en bisulfate; à une chaleur voisine du rouge-cerise, il se décompose complétement, et ne donne que des produits volatils; il se dégage du gaz azote, de l'eau formée aux dépens d'une portion de l'oxygène de l'acide sulfurique et de l'hydrogène de l'ammoniaque, et des vapeurs blanches de sulfite acide d'ammoniaque. Il est inaltérable à l'air, à moins que celui-ci ne soit très-humide : dans ce cas, il se ramollit un peu. Il se dissout dans 2 parties d'eau à 15° et dans son poids d'eau bouillante. On l'emploie dans le commerce pour obtenir l'alun et l'ammoniaque, et comme engrais.

Préparation. Il ne doit jamais être préparé avec l'acide et de l'ammoniaque concentrés, parce qu'il y a élévation de température, et la liqueur est projetée; on doit décomposer le sesquicarbonate d'ammoniaque par l'acide sulfurique affaibli. On se le procure en grand, en faisant filtrer le sesquicarbonate d'ammoniaque provenant de la distillation des matières animales à travers du sulfate de chaux réduit en poudre fine, et placé dans des tonneaux dont le fond est percé d'un trou que l'on peut boucher à volonté; les deux sels se décomposent, et il se forme du sulfate d'ammoniaque soluble qui s'écoule, et du carbonate de chaux qui reste dans le tonneau; la dissolution est évaporée jusqu'à ce qu'elle cristallise.

Azotate (*nitrum flammans*), H^3 Az, HO, AzO^5, HO. — On ne le trouve pas dans la nature; il cristallise en aiguilles prismatiques ou en longs prismes à six pans, flexibles, satinés et cannelés, terminés le plus souvent par des pyramides à six faces, doués d'une saveur aigre, piquante, urineuse, légèrement déliquescents, et solubles dans 2 parties d'eau à 15°; ce liquide, à la température de l'ébullition, peut en dissoudre le double; c'est un des sels qui produisent le plus de froid en se dissolvant dans l'eau. Si on le chauffe dans une cornue de verre munie d'un tube recourbé, propre à recueillir les gaz, il fond à 200°, et se décompose en eau et en protoxyde d'azote entre 240° et 250°. Si la décomposition est faite avec rapidité à une température trop élevée, il se produit une fumée blanche, et le protoxyde d'azote est mêlé d'ammoniaque, de bioxyde d'azote, et peut-être même d'azote et d'acide hypoazotique.

Si l'azotate d'ammoniaque est projeté dans un creuset rouge, il s'enflamme, se décompose, et donne de l'eau, du gaz azote, et du gaz bioxyde d'azote. On n'emploie ce sel qu'à la préparation du gaz protoxyde d'azote, et pour faire de la glace.

Préparation (voy. p. 317, 2e procédé).

Chlorhydrate (*sel ammoniac*), $H^3 Az$, HCl. — On le trouve dans l'urine de l'homme, dans la fiente des chameaux et de quelques autres animaux, aux environs des volcans, dans quelques montagnes de la Tartarie et du Thibet, et dans certains lacs. M. Vogel en a extrait de l'oxyde de fer de Bohême, du rapil d'Auvergne (*produits volcaniques*), ainsi que du sel marin de Friedrichsall, du sel gemme du Tyrol et de tous les sels marins de la Bavière. Il est anhydre, solide, blanc, inodore, doué d'une saveur âcre, piquante, urineuse; il est un peu élastique, ductile, difficile à pulvériser (1), et inaltérable à l'air. Il se dissout dans l'eau; à 18°, 100 parties en dissolvent 36, et à 100°, 89 p.; en évaporant cette dissolution, on obtient des prismes aiguillés, groupés comme les barbes d'une plume, qui sont formés par une foule de petits octaèdres réguliers, accolés les uns aux autres. Il est soluble dans l'alcool. Le *solutum* aqueux saturé dissout le sulfate de chaux beaucoup mieux que ne le ferait l'eau distillée (Vogel). Exposé à l'action du calorique, il fond et se sublime sous forme de rhomboïdes, si l'opération se fait lentement; dans le cas contraire, il se condense en une masse plus ou moins épaisse.

On emploie le sel ammoniac pour décaper les métaux et surtout le cuivre, dans la teinture, etc.; il sert à préparer l'ammoniaque, le sesquicarbonate d'ammoniaque, la liqueur fumante de Boyle, etc. Mêlé avec de l'azotate d'ammoniaque et de l'eau dans des proportions qui restent secrètes, mais qui pourraient bien être celles de parties égales des deux sels, il produit un froid considérable dont on profite pour faire de la glace: ce mélange est de beaucoup préférable pour geler l'eau à celui dont j'ai parlé à l'occasion du sulfate de soude (voy. p. 388); en effet, non-seulement il y a un plus grand abaissement de température, mais encore il est facile, en évaporant jusqu'à siccité le mélange des deux sels, de retirer ceux-ci tels qu'ils étaient avant leur emploi, et de les faire servir à la congélation de nouvelles quantités d'eau, ce qui n'a pas lieu avec le sulfate de soude. Il doit être regardé comme stimulant, fondant et sudorifique; associé au quinquina ou à l'extrait de gentiane, à la dose de 1 à 2 grammes, il est souvent employé avec succès pour combattre les fièvres intermittentes, principalement les fièvres quartes, les affec-

(1) Pour l'obtenir en poudre fine, on laisse refroidir le plus promptement possible et en l'agitant continuellement une dissolution bouillante concentrée; le précipité cristallin déposé, étant desséché, peut être facilement pulvérisé.

tions cutanées, le rhumatisme, l'anasarque, les hydropisies passives; dissous dans des tisanes sudorifiques, il augmente la transpiration cutanée. On s'en sert à l'extérieur comme résolutif, dans un très-grand nombre d'affections cutanées, dans les rhumatismes chroniques, dans les engorgements atoniques des articulations, dans les anciennes gouttes où il n'y a cependant pas de tophus formé, dans les angines chroniques, etc. Il est généralement abandonné dans les maladies syphilitiques. Il entrait autrefois dans la composition de la pierre infernale de Fallope, dans l'onguent cathérétique de Barbette, quoique par lui-même il n'ait pas d'action corrosive. M. Smith a prouvé que son application sur le tissu cellulaire des chiens était suivie de vomissements, des symptômes qui constituent l'ivresse, et de la mort. Cinq grammes de ce sel sur la cuisse d'un petit chien suffirent pour le faire périr au bout de douze heures; à l'ouverture du cadavre, on trouva une multitude de petites ulcérations gangréneuses dans la membrane muqueuse de l'estomac.

Il est formé de 100 parties d'ammoniaque et de 214,4 d'acide chlorhydrique.

Préparation. On mêle le sulfate d'ammoniaque avec le chlorure de sodium (voy. *Préparation de ce sulfate,* p. 430); il en résulte du sulfate de soude et du chlorhydrate d'ammoniaque; on évapore jusqu'à siccité, et l'on chauffe assez pour sublimer le chlorhydrate d'ammoniaque, tandis que le sulfate de soude reste, parce qu'il est fixe. On peut encore procéder autrement : on fait évaporer rapidement le mélange pour obtenir cristallisée la majeure partie du sulfate de soude, que l'on enlève avec un rateau; on laisse refroidir la liqueur, et il se dépose une grande quantité de sel ammoniac cristallisé que l'on fait sécher et sublimer dans des ballons à long col, disposés dans des bains de sable sur des fourneaux, de manière que la partie supérieure du col soit hors du fourneau et en contact avec l'air froid; on chauffe graduellement pendant trois jours; on casse après les ballons pour en retirer le chlorhydrate d'ammoniaque que l'on trouve sublimé à leur partie supérieure; il est important, vers le troisième jour, de plonger de temps en temps une tige de fer dans le col de ces vases, pour empêcher que le sel volatilisé ne les obstrue. On explique la cristallisation du chlorhydrate d'ammoniaque, au milieu d'une liqueur bouillante contenant du sulfate de soude, parce qu'à mesure que cette liqueur se refroidit, la solubilité du sulfate de soude augmente: on sait, en effet, que ce sel est beaucoup plus soluble à 33° qu'à 100°; la solubilité du sel ammoniac diminuant, au contraire, rapidement avec la température, ce sel doit cristalliser.

On fabrique aussi le sel ammoniac en recevant le carbonate d'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique du commerce. En Égypte, on fait brûler la fiente des chameaux desséchée au soleil, et on chauffe, dans un appareil analogue à celui que je viens de décrire, la suie qui provient de cette opération, et qui contient du chlorhydrate d'ammoniaque.

Sulfhydrate, H^3 Az, HS.— Ce sel paraît être un produit de l'art; celui qui se trouve dans les fosses d'aisances est à l'état de sulfhydrate sulfuré. Il cristallise en aiguilles ou en lames cristallines; il est très-soluble dans l'eau, principalement lorsqu'il contient un excès d'ammoniaque; il est très-volatil et répand une odeur d'œufs pourris très-caractéristique; exposé à l'air, il absorbe l'oxygène, jaunit et passe d'abord à l'état de sulfhydrate sulfuré, puis d'hyposulfite, et même de sulfate d'ammoniaque. On s'en sert comme réactif.

Préparation. On l'obtient en faisant arriver à une basse température, dans de l'ammoniaque liquide, un courant de gaz acide sulfhydrique jusqu'à refus, et en saturant ensuite l'excès de ce gaz par une nouvelle quantité d'ammoniaque.

Liqueur fumante de Boyle (sulfhydrate monosulfuré d'ammoniaque, mêlé d'autres composés plus sulfurés). — Il est liquide, d'une couleur brune rougeâtre, d'une consistance presque sirupeuse, d'une saveur et d'une odeur désagréables, et très-volatil. Mis en contact avec l'air ou avec le gaz oxygène sec ou humide, il absorbe l'oxygène et répand des vapeurs blanches plus ou moins épaisses, principalement formées d'hyposulfite d'ammoniaque; ce phénomène n'a presque pas lieu si on met ce liquide dans une cloche remplie de gaz hydrogène ou de gaz azote. Il est employé comme réactif et pour former une encre sympathique (voyez *Plomb, Bismuth*).

Préparation. Si l'on introduit dans une cornue de verre parfaitement sèche un mélange fait avec une partie de *sel ammoniac,* une partie de *chaux* vive, et demi-partie de *soufre;* si on place cette cornue dans un fourneau à réverbère, et que l'on fasse communiquer son col avec une allonge et un récipient bitubulé également desséché; si l'une des tubulures du récipient reçoit un tube très-élevé qui ne permette pas à l'air extérieur d'entrer dans l'appareil, on remarquera, lorsque la chaleur aura été graduellement portée jusqu'au rouge, qu'il se produit un liquide jaune, volatil, qui vient se condenser dans le récipient, que l'on refroidit au moyen de linges mouillés. Ce liquide, agité pendant sept ou huit minutes avec du soufre en poudre, dissout ce corps, s'épaissit, acquiert une couleur plus foncée, et constitue la liqueur fumante de

Boyle; il reste dans la cornue du chlorure de calcium, du sulfure de calcium, et du sulfate de chaux.

DES AMIDES.

Les amides sont le résultat de l'action des acides *anhydres* sur l'ammoniaque. Ils ne présentent pas les caractères généraux des sels ammoniacaux; ainsi, tandis que le sulfate d'ammoniaque précipite en blanc (sulfate de baryte) les sels solubles de baryte, le composé d'acide sulfurique et d'ammoniaque *anhydres* ne les trouble pas. Si l'on hydrate ces *amides*, on les transforme en sels ammoniacaux (voy. *Amides* à la *Chimie végétale*, t. II).

DES MÉTAUX DE LA DEUXIÈME CLASSE.

Ces métaux sont au nombre de quinze, savoir : le magnésium, l'aluminium, l'yttrium, le glucynium, le cérium, le lanthane, le didyme, le manganèse, le zinc, le titane, le thorinium, le zirconium, l'uranium, l'erbium et le terbium. Ils décomposent l'*eau* à la température de 100° à 200°; ils absorbent l'*oxygène* à la température la plus élevée, et donnent des oxydes qui sont irréductibles *par la chaleur de nos fourneaux* (1).

DU MAGNÉSIUM. Mg. Équivalent = 151,3.

Le magnésium est blanc d'argent, très-brillant, très-malléable, s'aplatissant en paillettes sous le marteau, d'un poids spécifique de 1,87, fusible à la température rouge, inaltérable à l'air sec, perdant son éclat métallique à l'air humide, et se recouvrant d'une couche blanche

---

(1) On n'a pas encore déterminé, par des expériences directes, que le thorinium et le zirconium décomposent l'eau à 100° ou à 200°; mais tout porte à croire qu'il en est ainsi. M. Thénard donne le fait comme probable, et M. Regnault dit : « Ces corps, par leur action sur l'eau et la nature de leurs oxydes, doivent être placés parmi les métaux de la 2e classe. » Quant à l'uranium, au pélopium, au niobium, à l'erbium et au terbium, on ne peut pas affirmer, faute de travaux suffisants, s'ils décomposent l'eau entre 100° et 200°, ou seulement au *rouge sombre*.

d'oxyde; toutefois cet effet est très-limité et se borne à la surface du métal. Lorsqu'on chauffe à l'air de très-petits fragments de magnésium, ils brûlent en scintillant et donnent de la magnésie. L'eau pure, privée d'air, n'a pas d'action sur le magnésium à froid; portée à l'ébullition, elle laisse dégager de l'hydrogène. Le soufre forme avec lui un sulfure MgS, que l'on peut aussi obtenir en décomposant le sulfate de magnésie par le charbon.

Le *chlorure* de magnésium, MgCl,6 HO, existe, mêlé à d'autres sels, dans certaines eaux salées, dans les eaux mères des marais salants, dans les matériaux salpêtrés, etc. Il est solide, blanc, très-amer, très-déliquescent, soluble dans la moitié de son poids d'eau et dans deux fois son poids d'alcool; il cristallise en aiguilles, mais difficilement. Chauffé *à l'état d'hydrate*, il fournit de l'acide chlorhydrique et de la magnésie; l'eau a donc été décomposée. On l'obtient hydraté en traitant le carbonate de magnésie par l'acide chlorhydrique. Il sert à la préparation du magnésium.

L'iode et le brome se combinent également avec le magnésium et fournissent un iodure et un bromure que l'on trouve dans les eaux de la mer et de certains marais salants. Le magnésium est sans usages.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'air, à chaud, qui le fait passer à l'état d'oxyde (magnésie).

Préparation. On décompose par le potassium, à une température élevée, le chlorure de magnésium anhydre, obtenu en faisant passer un courant de chlore sec sur de l'oxyde de magnésium (magnésie) chauffé jusqu'au rouge dans un tube de porcelaine.

Le magnésium a été découvert par H. Davy; mais M. Bussy, en 1830, l'a isolé en grande quantité par le procédé qui vient d'être décrit.

DE L'OXYDE DE MAGNÉSIUM. MgO.

On le trouve cristallisé en Europe et en Amérique; d'où il faut conclure qu'il n'attire pas l'acide carbonique de l'air, tandis que l'hydrate artificiel, qui est pulvérulent, attire, lentement il est vrai, ce gaz; presque toujours cependant, l'oxyde de magnésium existe dans la nature combiné avec un acide à l'état de sel ou avec d'autres oxydes. Il est blanc, doux au toucher, insipide, et *verdit le sirop de violettes;* son poids spécifique est de 2,3. Soumis à l'action d'une température élevée, à l'aide du chalumeau de Brook, cet oxyde fond avec flamme, et donne un verre poreux si léger, qu'il est emporté par le gaz. Les autres fluides impondérés, ainsi que l'oxygène, l'hydrogène, le bore, le carbone, le phos-

phore et l'azote, ne lui font éprouver aucune altération. Le *soufre* peut se combiner avec lui et donner naissance à du sulfure de magnésium, mais seulement par la voie humide; le meilleur moyen d'obtenir ce sulfure consiste à faire passer du gaz acide sulfhydrique à travers de l'hydrate de magnésie délayé dans l'eau. Mis en contact avec l'*iode* et de l'eau, il se forme de l'iodate de magnésie peu soluble, qui se précipite, et de l'iodure de magnésium soluble. Si l'on fait passer du *chlore* gazeux à travers de la magnésie chauffée jusqu'au rouge, il se produit du chlorure de magnésium anhydre, et il se dégage du gaz oxygène. Exposé à l'air, il en attire l'humidité, et si l'air est humide, il peut prendre jusqu'à 20 pour 100 d'eau; quoi qu'on en ait dit, il n'absorbe que très-difficilement l'acide carbonique (Mialhe). Il peut se combiner avec l'eau et donner naissance à un *hydrate* blanc, MgO, HO, nacré, pulvérulent, soluble, d'après M. Fife, dans 5,760 parties d'eau à 15°,5 centigrades, tandis qu'il exige 36,000 parties d'eau à 100° pour être dissous; si on calcine cet hydrate jusqu'au blanc, il perd toute son eau. Ce n'est qu'avec la plus grande difficulté qu'on parvient à fondre dans nos fourneaux un mélange de magnésie et d'acide *silicique*.

Caractères distinctifs. 1° Elle est blanche et insoluble dans l'eau; 2° elle verdit le sirop de violettes; 3° elle se combine très-bien avec les acides et forme des sels doués de propriétés qui servent à la faire connaître; 4° en mêlant de la magnésie avec de l'azotate de cobalt, en desséchant le mélange et en le faisant rougir fortement au feu, par exemple au chalumeau, elle devient rosée après le refroidissement.

La magnésie n'est employée qu'en médecine. On s'en sert: 1° comme contre-poison des acides: un assez grand nombre d'observations et plusieurs expériences faites sur les animaux prouvent que la magnésie est le meilleur antidote des acides; en effet, elle se combine avec eux, les neutralise, et parconséquent les empêche d'agir comme caustiques; on peut, dans ces sortes de cas, la donner à la dose de plusieurs grammes, délayée dans de l'eau. 2° Pour combattre les calculs vésicaux d'acide urique, et même pour en prévenir la formation; les succès obtenus par MM. Home et Brande ne laissent aucun doute sur l'avantage que l'on peut retirer de ce médicament dans ces sortes d'affections; la dose est d'un gramme deux fois par jour. 3° Pour neutraliser les acides qui se développent souvent dans les premières voies, surtout chez les femmes enceintes et les jeunes enfants: la dose, dans ce cas, est depuis 30 centigrammes jusqu'à 2 grammes. 4° Comme purgatif chez les individus qui sont à l'usage du lait, ou qui ont éprouvé de violents accès de goutte ou de rhumatisme: on l'administre, dans ce cas, jusqu'à la dose

de 16 grammes; en général, les médecins ne doivent prescrire que la magnésie calcinée, parfaitement débarrassée d'acide carbonique. 5° Bussy a proposé d'employer la magnésie comme contre-poison de l'acide arsénieux; elle absorbe en effet l'acide arsénieux et forme avec lui un sel insoluble dans l'eau; mais comme cet effet est lent et que d'ailleurs l'arsénite de magnésie finit par être vénéneux à mesure qu'il se dissout dans les acides de l'estomac, il est préférable de favoriser par le vomissement l'expulsion du toxique; cela étant, on pourrait tirer parti de la magnésie comme contre-poison, pourvu qu'elle fût administrée dans une grande quantité d'*eau tiède.*

Préparation. On l'obtient en précipitant une dissolution bouillante de sulfate de magnésie *pur,* et surtout privé de fer par le sulfhydrate d'ammoniaque, par une dissolution de carbonate de soude également pure et bouillante, formée de 1 partie de carbonate dissous dans 6 parties d'eau; il y a double décomposition, il se produit du carbonate de magnésie insoluble et du sulfate de soude soluble; on lave le précipité jeté sur un filtre et on le calcine pour décomposer le carbonate; on obtient alors l'oxyde de magnésium, connu sous le nom de magnésie *calcinée.* En exposant celle-ci à l'air humide pendant deux ou trois jours, elle absorbe de l'eau en proportions variables, et constitue l'*hydroxyde* de magnésie; la magnésie dite *anglaise,* si légère et si soluble dans les acides, n'est que de la magnésie calcinée ayant absorbé 20 pour 100 d'eau; dans cet état, elle doit être préférée, pour les usages médicinaux, à la magnésie *calcinée* ou *vive.* Je dois ajouter encore que la magnésie sera d'autant plus légère et se dissoudra d'autant mieux dans les *acides faibles de l'estomac,* qu'elle aura été calcinée sans pression et à une température moins élevée.

DES SELS DE MAGNÉSIE.

Les sels de magnésie sont entièrement décomposés par la *potasse* (hydrate de protoxyde de potassium) et par les *carbonates* de potasse et de soude; la magnésie, ou le carbonate de magnésie précipités, ne se dissolvent pas dans un excès du réactif décomposant. Les dissolutions de magnésie ne sont pas précipitées à froid par le *bicarbonate de potasse* ni par le *carbonate d'ammoniaque effleuri* (1), parce que ces carbonates renferment assez d'acide carbonique pour tenir la magnésie en dissolu-

(1) Le carbonate d'ammoniaque effleuri a perdu une partie de sa base, et se trouve converti presque entièrement en bicarbonate.

tion; mais si on chauff[illegible]ange, l'excès d'acide carbonique se dégage, et le carbonate de magnésie blanc se précipite; le carbonate d'ammoniaque transparent on non effleuri précipite les sels de magnésie, excepté lorsque les liqueurs *sont très-étendues, et qu'elles contiennent un grand excès de carbonate d'ammoniaque;* le précipité est du carbonate de magnésie ou du carbonate ammoniaco-magnésien, suivant la quantité de carbonate d'ammoniaque employé (Guibourt). L'*ammoniaque* ne décompose jamais complétement ces dissolutions, elle n'en précipite qu'une portion de magnésie; l'autre portion reste dans la liqueur, et forme avec l'ammoniaque un sel double soluble; si le sel magnésien était acide, ou qu'il fût mélangé d'un sel ammoniacal, il ne serait point précipité par l'ammoniaque, parce qu'il se formerait un sel double soluble. Les *sulfures* ne précipitent pas les dissolutions salines de magnésie. Il en est de même de l'*oxalate d'ammoniaque.* Les sels de magnésie chauffés au chalumeau, avec un peu d'azotate de cobalt, donnent un résidu d'une couleur rose.

D'après M. Grange, le *goître* prend naissance et se développe sur les terrains magnésiens, où par conséquent les populations font usage d'eau contenant un ou plusieurs sels de magnésie; suivant lui, c'est aux sels magnésiens renfermés dans certaines eaux qu'il faut attribuer le développement du goître, dont on peut par conséquent se préserver en séparant la magnésie des eaux potables (séance de l'Institut du 10 décembre 1849). Cette assertion a besoin d'être confirmée par des observations ultérieures; déjà M. Dumas, professeur au lycée de Valence (Drôme), l'a vivement combattue en déclarant que le goître n'avait jamais paru dans des contrées dont les habitants ne boivent que des eaux fortement magnésiennes.

Carbonate neutre $= MgO, CO^2$. Il existe dans la nature à l'état amorphe et quelquefois cristallisé en rhomboèdres; dans ce cas, il est anhydre. On le trouve aussi dissous dans certaines eaux; combiné au carbonate de chaux, il constitue la *dolomie.* Il offre des propriétés différentes suivant la manière dont il a été préparé.

Si le carbonate neutre de magnésie s'est déposé à la *température ordinaire* d'une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, les prismes hexaèdres ont alors pour formule $MgO, CO^2, 3HO$; ils sont inaltérables à l'air et résistent à l'action de l'eau bouillante. Les eaux magnésiennes gazeuses ne sont autre chose qu'une dissolution aqueuse de carbonate neutre dans l'acide carbonique. On administre ce carbonate en médecine à la dose de quelques décigrammes dans les mêmes circonstances que la magnésie. Si l'on abandonne à elle-même, à une température

très-basse, une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, il se dépose des beaux prismes hexaèdres transparents = $MgO, CO^2, 5HO$.

Carbonate basique (magnésie des pharmacies), $3MgO, CO^2, MgO, HO, 3HO$. — On le trouve dans le commerce sous forme de pains légers, d'un blanc de neige, doux au toucher; chauffé, il perd l'acide carbonique, et le résidu porte le nom de *magnésie calcinée*. Il est insipide et inaltérable à l'air. Il est très-peu soluble dans l'eau : 2493 parties de ce liquide à 15° en dissolvent une partie, tandis qu'à 100° il faut 9000 parties d'eau (Fyfe); mais on peut le dissoudre dans un excès de gaz acide carbonique. Il se dissout très-bien dans le chlorure de potassium, dans les sulfates et les azotates de potasse et de soude, d'après Lonchamp. On l'obtient, comme je l'ai dit à la page 437, en précipitant le sulfate de magnésie à la température de l'ébullition par du carbonate de soude, en filtrant et en desséchant le produit à l'air libre. Il sert à préparer la magnésie, et il est employé en médecine comme la magnésie calcinée.

Quand on fait bouillir du sulfate de magnésie avec un excès considérable de carbonate de soude, il se forme un autre carbonate *basique*, qui a pour formule $2MgO, CO^2, MgO, HO, 2HO$, d'une saveur faiblement alcaline, verdissant le sirop de violettes, s'effleurissant très-lentement à l'air, et commençant à perdre de l'acide carbonique à 70°, très-peu soluble dans l'eau froide, se décomposant dans l'eau bouillante en carbonate basique (magnésie carbonatée des pharmacies) et en acide carbonique.

Phosphate, $2MgO, HO, PhO^5, 14HO$. — On trouve ce sel dans quelques graines céréales, dans les os, dans l'urine de plusieurs animaux. Il cristallise en prismes hexaèdres irréguliers, terminés par des extrémités obliques, ou en aiguilles très-fines qui, par leur entrelacement, ressemblent à des étoiles, à peine sapides, solubles dans 15 parties d'eau froide. Il s'effleurit à l'air; chauffé, il perd 8 équivalents d'eau à 100°, et 14 à 175°; si la température est plus élevée, il perd le dernier équivalent d'eau et se trouve changé en pyrophosphate vitreux et transparent. Si on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, il donne de l'acide phosphorique et un sel basique, $3MgO, PhO^5, 7HO$. Il est sans usages.

Préparation. On l'obtient en mêlant à chaud parties égales de phosphate de soude et de sulfate de magnésie dissous dans l'eau; il cristallise au bout de quelques heures.

Phosphate ammoniaco-magnésien, $H^3Az, HO, 2MgO, PhO^5, 6HO$. — Ce sel existe dans le blé, dans l'urine de l'homme putréfiée, dans cer-

tains calculs urinaires de l'homme et dans ceux de cochon ; on l'a aussi trouvé dans quelques concrétions, et notamment dans celles que l'on a retirées du cœcum du cheval. Il est blanc, grenu, peu soluble dans l'eau distillée ; chauffé au rouge, il devient incandescent et laisse du pyrophosphate de magnésie, $2MgO,PhO^5$. On l'obtient en versant une dissolution de phosphate de soude additionnée d'ammoniaque dans du sulfate de magnésie dissous.

Sulfate (sel d'Epsom, sel d'Egra, de Sedlitz, sel cathartique amer, vitriol de magnésie), MgO,SO^3. — On le trouve en dissolution dans les eaux de la mer, de plusieurs fontaines salées, et dans les eaux mères de l'alun ; il existe aussi quelquefois effleuri dans certains terrains schisteux. Il cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyramides à quatre faces, ou par un sommet dièdre ; quelquefois aussi il est sous forme de masses composées d'une multitude de petites aiguilles ; sa saveur est amère, désagréable, nauséabonde. Si les cristaux ont été obtenus à la température de 15°, ils contiennent 7 équivalents d'eau, $MgO,SO^3,7HO$; si le sel s'est déposé entre 25° et 30°, il n'en renferme que 6 équivalents ; si la cristallisation a eu lieu à plusieurs degrés au-dessous de 0°, leur formule est $MgO,SO^3,12HO$. Exposé à l'air sec, il s'effleurit. Cent parties d'eau à 15° en dissolvent 32,76 parties et 72,30 parties à 97°. Chauffé, il éprouve successivement la fusion aqueuse et la fusion ignée ; à 240°, il retient encore un équivalent d'eau ; à la température rouge-cerise, il y en a une petite quantité de décomposée, et la magnésie de cette portion est mise à nu. Traité par le charbon à une chaleur rouge, il se décompose et laisse de la magnésie, sans sulfure. On l'emploie pour préparer la magnésie et le carbonate de magnésie ; il est souvent administré comme purgatif à la dose de 24, 32 ou 50 grammes, dissous dans deux ou trois verres d'eau, et mieux encore d'eau acido-carbonique gazeuse, afin de dissimuler son amertume. Il fait partie d'une multitude d'eaux minérales naturelles et artificielles, dont on fait un très-grand usage pour exciter modérément les évacuations alvines.

Préparation. On l'obtient : 1° en faisant évaporer les eaux qui en contiennent. 2° En traitant la *dolomie* (carbonate de magnésie et carbonate de chaux) par l'acide sulfurique ; il se forme deux sulfates que l'on sépare par l'eau, le sulfate de magnésie étant beaucoup plus soluble dans l'eau que celui de chaux. 3° Au moyen des schistes qui renferment de la magnésie et du sulfure de fer : on les met en contact avec l'air et on les arrose ; au bout de quelques mois, le soufre et le fer ont absorbé l'oxygène de l'air, et se trouvent transformés, le premier en acide sulfurique, et le second en oxyde de fer ; aussi obtient-on deux sulfates, l'un

de magnésie, l'autre de fer; on traite par l'eau, qui dissout le sulfate de magnésie et une certaine quantité de sulfate de fer; on verse dans la dissolution de l'eau de chaux pour décomposer le sulfate de fer; on filtre, et on fait évaporer la liqueur pour obtenir le sulfate de magnésie cristallisé. 4° En traitant convenablement les eaux mères des salines (voy. p. 376).

Azotate, $MgO, AzO^5, 6HO$. — Il n'existe jamais pur dans la nature; il entre dans la composition des eaux mères du salpêtre; il cristallise en prismes rhomboïdaux à quatre faces, terminés par des pointes obliques et tronquées, ou en aiguilles très-fines groupées en faisceaux; il a une saveur très-amère et piquante; il attire l'humidité de l'air, et se dissout à froid dans son poids d'eau. Chauffé pendant longtemps à 250°, il donne de l'acide azotique et un azotate basique $= 2MgO, AzO^5, 4HO$; au rouge sombre, il fournit du gaz oxygène, du bioxyde d'azote, de l'acide azotique et de la magnésie. Il est sans usages.

Préparation (voy. p. 317, 1er et 2e procédés).

DE L'ALUMINIUM. Al. Équivalent = 170,98.

L'aluminium a été obtenu par M. Wohler en 1827. Il n'existe jamais pur dans la nature (voy. *Alumine*). Il est sous forme d'une poudre grise, qui ressemble beaucoup à celle de platine, et qui, sous le brunissoir, prend très-facilement l'éclat métallique de l'étain; il est ductile; sa densité est de 2,6. Il est fusible au rouge vif. Chauffé dans l'air jusqu'au rouge, il prend feu, brûle avec un grand éclat, et passe à l'état d'alumine; l'air ne l'oxyde pas à la température ordinaire. Il ne décompose pas l'eau à froid; si ce liquide est bouillant, l'aluminium le décompose lentement, et il y a un faible dégagement d'hydrogène. Le *soufre*, le *sélénium*, le *carbone* et le *phosphore*, peuvent s'unir avec lui.

Si l'on fait arriver du *chlore* gazeux à travers le résidu noir chauffé jusqu'au rouge qui résulte de la calcination d'un mélange de charbon, de sucre ou d'huile et d'oxyde d'aluminium, on obtient un *chlorure* anhydre, Al^2, Cl^3; en effet, le charbon provenant de la décomposition du sucre et de l'huile désoxyde l'alumine, et le chlore se combine avec l'aluminium. Ce chlorure est alors en masses demi-transparentes à grandes lames, ou en agrégations cristallines, d'un jaune verdâtre pâle, se liquéfiant et fumant à l'air, en répandant du gaz acide chlorhydrique; il est soluble dans l'eau avec bruit et chaleur, et fusible à la température où il se volatilise; ainsi hydraté, il contient 12 équivalents d'eau : on peut le préparer en dissolvant l'aluminium dans l'acide chlorhydrique.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'air à une chaleur rouge qui le transforme en oxyde (alumine).

Préparation. On l'obtient en décomposant par du potassium en vapeur le chlorure d'aluminium anhydre. L'aluminium n'a point d'usages.

DE L'OXYDE D'ALUMINIUM (ALUMINE). $Al^2 O^3$.

L'alumine est très-abondamment répandue dans la nature. Pure, elle constitue le *corindon,* le plus dur des minéraux après le diamant. Le corindon hyalin ou *saphir* blanc est transparent; on le nomme *rubis* oriental s'il est rouge, *saphir* s'il est bleu, *émeraude orientale* s'il est vert, *topaze* orientale s'il est jaune, *améthyste* orientale s'il est violet, *émeri* s'il contient une assez grande quantité de fer. L'alumine entre dans la composition des argiles; on la trouve aussi combinée avec les acides sulfurique, phosphorique et silicique, et à l'état d'*aluminate* de zinc (composé d'oxyde de zinc et d'alumine, dans lequel celle-ci semble jouer le rôle d'acide).

L'alumine pure *anhydre* est blanche, douce au toucher, insipide, mais elle happe à la langue; son poids spécifique est de 2,00. Exposée à l'action du chalumeau à gaz, elle fond très-rapidement en globules d'un vert transparent tirant sur le jaune. La lumière, le fluide électrique, les corps simples précédemment étudiés, et l'air, n'exercent sur l'alumine aucune action; toutefois, si l'air était humide, elle en attirerait l'humidité, qu'elle condenserait, et pourrait augmenter jusqu'à 15 p. 100 de son poids, si elle avait été rougie au feu. Elle forme pâte avec l'eau, et la retient très-fortement. Plusieurs acides peuvent se combiner avec elle, surtout lorsqu'elle n'a pas été calcinée. La potasse et la soude la dissolvent. Elle est formée de 53,27 d'aluminium et de 46,73 d'oxygène. On n'emploie l'alumine à l'état de pureté que dans les laboratoires; les usages de l'argile, au contraire, sont très-nombreux.

Hydrate d'alumine, $Al^2 O^3$, 8 HO. — Lorsqu'on le sépare des sels d'alumine, il se présente sous forme d'une gelée demi-transparente, qui, étant desséchée à la température de 20° ou 25° c., paraît contenir 8 équivalents d'eau. Il est blanc, d'apparence cornée, sensiblement soluble dans l'eau, très-soluble dans la potasse et la soude caustiques, et même dans la baryte et la strontiane; l'ammoniaque en dissout sensiblement, surtout lorsqu'elle est étendue (Malagutti et Durocher). L'aluminate de potasse, $KO,Al^2O^3,2HO$, peut être obtenu cristallisé; s'il est anhydre, il peut être représenté par KO, $Al^2 O^3$. Le *solutum* de potasse ou de soude aluminé, agité avec du silicate de potasse, ne tarde pas à donner une gelée consistante, com-

posée de silicate d'alumine; si on le fait sécher et calciner à une très-forte chaleur, on obtient une espèce d'émail. La porcelaine, la poterie, les briques, les tuiles, etc., sont principalement formées par des composés de ce genre. On peut également combiner l'alumine et la potasse solides en les faisant chauffer dans un creuset. Si l'on verse de l'eau de chaux, de l'eau de baryte ou de l'eau de strontiane, dans un mélange de silicate et d'aluminate de potasse, on obtient des précipités composés de silicate d'alumine, de silicate de chaux, de baryte ou de strontiane.

Usages. En s'unissant aux matières colorantes, l'hydrate d'alumine forme les *laques*. L'alumine des argiles joue un rôle important dans la végétation en condensant l'humidité atmosphérique et en retenant l'eau.

Caractères distinctifs. 1° L'hydrate d'alumine se dissout dans la potasse caustique; 2° il forme de l'alun avec l'acide sulfurique et la potasse; 3° chauffé fortement avec de l'azotate de cobalt, après avoir humecté le mélange, il se produit une masse d'un beau bleu, non fondue (*bleu Thénard*).

Préparation. Il suffit, pour obtenir l'alumine, de calciner dans un creuset de l'alun à base d'ammoniaque préalablement desséché : l'acide sulfurique et l'ammoniaque se dégagent, et l'alumine reste. On peut également se servir d'alun ordinaire formé de sulfate de potasse et d'alumine; le sulfate d'alumine se décompose seul, tandis que le sulfate de potasse reste indécomposé; mais comme ce dernier est soluble, en traitant le résidu de la calcination par l'eau, on parvient à l'enlever en totalité. On l'obtient à l'état d'*hydrate* en précipitant un sel d'alumine dissous par un excès de carbonate d'ammoniaque.

DES SELS D'ALUMINE.

On est loin d'avoir étudié tous les sels d'alumine. Leurs dissolutions ont, en général, une saveur styptique astringente. La *potasse* précipite l'alumine sous forme de gelée qui se dissout dans un excès de potasse. L'ammoniaque agit de même, mais le précipité est moins soluble dans un excès d'ammoniaque que de potasse. Le sesquicarbonate d'ammoniaque ne redissout pas le précipité d'*alumine* qu'il forme dans leurs dissolutions, et il se dégage de l'acide carbonique. Les dissolutions concentrées de sulfate de potasse ou de sulfate d'ammoniaque font naître, dans les dissolutions également concentrées des sels d'alumine, des cristaux d'alun. Les sulfures solubles en précipitent de l'hydrate d'alumine blanc, et il se dégage du gaz sulfhydrique. L'oxalate d'ammoniaque ne les précipite pas; calcinés avec une petite quantité d'azotate de

cobalt, ils donnent du *bleu Thénard* (voy. *Cobalt*). Aucun de ces sels, excepté le sulfate, n'est employé.

Sulfate neutre $= Al^2O^3, 3SO^3, 18HO$. — Il est constamment le produit de l'art; il rougit l'*infusum* de tournesol; on peut l'obtenir cristallisé en houppes soyeuses, ou en lames flexibles, nacrées et brillantes, douées d'une saveur aigre, styptique et sucrée, attirant l'humidité de l'air; 100 parties d'eau à 0° dissolvent 31,30 de ce sel anhydre et 86,85 du même sel cristallisé, tandis qu'à 100° elles dissolvent 89,11 du premier et 1131,98 du second. Si l'on fait cristalliser ces dissolutions à une basse température, le sel retient 27 équivalents d'eau; chauffé, il perd cette eau, et si la température est très-élevée, l'acide se volatilise ou se décompose en acide sulfureux et en oxygène; il ne reste que de l'alumine. On l'obtient en dissolvant dans l'acide sulfurique de l'alumine récemment précipitée et lavée. Il sert à former l'alun : il suffit pour cela de le mêler avec du sulfate d'ammoniaque ou du sulfate de potasse. On remplace aussi l'alun par lui dans quelques fabriques de toiles peintes, parce qu'il est plus économique et aussi avantageux. Il existe encore deux sulfates basiques, $2Al^2O^3, 3SO^3$ et $3Al^2O^3, 3SO^3$.

DES ALUNS.

Pendant longtemps on n'a donné le nom d'alun qu'aux sels doubles formés de *sulfate de potasse* et d'*alumine*, ou de *sulfate d'ammoniaque* et d'*alumine*, ou de *sulfate de soude* et d'*alumine*, ou bien à un sel triple composé de sulfate de *potasse*, d'*alumine* et d'*ammoniaque*. On a reconnu depuis que plusieurs *sesquioxydes* isomorphes avec l'*alumine* pouvaient jouer, vis-à-vis des sulfates de potasse, de soude et d'ammoniaque, le même rôle que l'alumine, et constituer de nouveaux *aluns*, en sorte que le nombre de ces corps s'est considérablement accru. Afin de mieux me faire comprendre, je diviserai les sels qui peuvent entrer dans la composition des aluns en ceux qui ont pour base un métal combiné avec un équivalent d'oxygène, MO, et ceux dont la base renferme un équivalent et demi d'oxygène, M^2O^3.

Sels dont la base est MO.

Sulfate de potasse.	=	KO, SO^3
— de soude.	=	NaO, SO^3
— d'ammoniaque.	=	H^3Az, HO, SO^3
— de manganèse.	=	MnO, SO^3
— de fer.	=	FeO, SO^3

Sels dont la base est $M^2 O^3$.

Sulfate d'alumine.	=	$Al^2 O^3, 3 SO^3$
— de sesquioxyde de fer.	=	$Fe^2 O^3, 3 SO^3$
— de manganèse.	=	$Mn^2 O^3, 3 SO^3$
— de chrome.	=	$Cr^2 O^3, 3 SO^3$

On donnera donc aujourd'hui le nom d'*alun* à tout sulfate *double*, composé d'un sulfate dont la base est MO, et d'un autre dont la base est $M^2 O^3$, et comme tous les aluns cristallisés contiennent 24 équivalents d'eau, sauf celui d'ammoniaque, qui en renferme 25, on devra représenter celui de potasse et d'alumine par $KO, SO^3, Al^2 O^3, 3SO^3, 24 HO$, celui de soude et d'alumine par $NaO, SO^3, Al^2 O^3, 3 SO^3, 24 HO$, celui d'ammoniaque et d'alumine par $H^3 Az, HO, Al^2 O^3, 3 SO^3, 24 HO$ (1), celui de fer et de potasse par $KO, SO^3, Fe^2 O^3, 3 SO^3, 24 HO$, celui de potasse et de chrome par $KO, SO^3, Cr^2 O^3, 3 SO^3, 24 HO$, et celui de manganèse et de potasse par $KO, SO^3, Mn^2 O^3, 3 SO^3, 24 HO$, etc.; d'où il suit que tous les *aluns* ne contiennent pas nécessairement du sulfate d'alumine.

Les aluns cristallisent tous en cubes ou en octaèdres.

Alun de potasse et d'alumine, $KO, SO^3, Al^2 O^3, 3SO^3, 24 HO$.—Il n'existe guère tout formé qu'en dissolution dans certaines eaux minérales et aux environs des volcans, principalement à la Solfatara; mais on trouve très-abondamment du *sous-sulfate d'alumine et de potasse :* il constitue des collines entières à la Tolfa, près de Civita-Vecchia, et à Piombino; il en existe aussi au Mont-Dore.

Il cristallise en octaèdres réguliers, transparents, incolores et légèrement efflorescents, d'une saveur à la fois acide, douceâtre et très-astringente; il rougit l'*infusum* de tournesol. Chauffé, il fond très-facilement dans son eau de cristallisation à 92°, et donne une masse connue autrefois sous le nom d'*alun de roche;* si l'on continue à chauffer, il se boursoufle, perd 10 équivalents d'eau à 100°, 9 autres à 120°; à 200° il n'en retient qu'un demi-équivalent; s'il est chauffé un peu plus, il est anhydre, et alors il a également perdu une certaine quantité de son acide; dans cet état, il est opaque et constitue l'*alun calciné* ou *brûlé,* que l'on emploie quelquefois comme corrosif; celui-ci, étant plus fortement chauffé, se décompose plus complétement et donne du

---

(1) J'ai déjà dit (voy. p. 425) que les sels ammoniacaux formés par un *oxacide* ne peuvent pas exister sans un équivalent d'eau; c'est là ce qui explique pourquoi l'alun ammoniacal renferme 25 équivalents d'eau.

gaz oxygène, du gaz acide sulfureux, de l'alumine et du sulfate de potasse; enfin, à une chaleur presque blanche longtemps prolongée, le sulfate de potasse se décompose lui-même, sous l'influenee de l'alumine, et l'on obtient de l'acide sulfurique, qui se volatilise, et un composé d'alumine et de potasse. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 2,10 d'alun anhydre et 3,90 d'alun cristallisé; à 100°, au contraire, elles dissolvent 74,53 du premier et 357,48 du second. S'il est à l'état d'alun calciné, il résiste longtemps à l'action de l'eau, et même ne se dissout pas complétement, parce que pendant la calcination, quelque ménagée qu'elle soit, une partie du sel se trouve transformée en sous-sulfate d'alumine et de potasse insoluble. Chauffé jusqu'au rouge avec du *charbon* très-divisé, l'alun à base de potasse se décompose et se transforme en une matière connue depuis longtemps sous le nom de *pyrophore de Homberg* (voy. p. 322). Si l'on fait bouillir une dissolution d'alun avec de l'alumine pure et en gelée, il se précipite une poudre blanche, insipide, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air et incristallisable, qui est connue sous le nom d'*alun saturé de sa terre*. L'alun a de nombreux usages : on s'en sert souvent comme mordant dans la teinture; il rend le suif plus dur, propriété qui le fait rechercher par les chandeliers; il est employé pour passer les peaux et les préserver des vers, pour coller le papier, pour clarifier certains liquides. Il doit être regardé comme un excellent astringent dont on peut tirer parti dans les hémorrhagies abondantes, continues et passives, principalement dans celles de l'utérus, dans les écoulements atoniques muqueux et séreux; on l'a également employé dans la colique des peintres. On l'administre à l'intérieur depuis 5 jusqu'à 40 centigrammes par jour, associé à quelque extrait astringent ou dans une potion, et on augmente la dose jusqu'à 2 ou 4 grammes; les pilules *teintes antihémorrhagiques* d'Helvétius sont composées d'alun et de sang-dragon. On emploie quelquefois l'alun en injection; il entre dans la composition de certains gargarismes toniques propres à raffermir les gencives et à faire cesser les angines catarrhales et atoniques; il fait aussi partie de quelques collyres.

Alun cubique ou *de Rome*.—Il diffère du précédent, parce qu'il est en cubes opaques, et parce qu'il contient un léger excès d'alumine. On l'obtient en versant dans une dissolution d'alun octaédrique, saturée à la température de 50°, du carbonate de potasse; il se précipite du sous-sulfate d'alumine que l'on redissout en agitant la liqueur; l'alun *cubique* cristallise par refroidissement; il ne renferme point de fer, ce qui le fait préférer à l'alun octaédrique pour la teinture; l'absence du fer

tient à ce qu'il ne se produit que dans des liqueurs qui renferment un excès d'alumine, et qui, par cela même, sont privées d'oxyde de fer.

Alun ammoniacal, $H^3Az, HO, SO^3, Al^2O^3, 3SO^3, 24HO$. — Celui-ci ressemble beaucoup à l'alun de potasse octaédrique; il en diffère pourtant, parce qu'il fournit de l'ammoniaque lorsqu'on le broie avec la chaux vive, et parce que, étant calciné fortement, il ne laisse que de l'alumine. Cent parties d'eau à 0° dissolvent 2,62 de cet alun anhydre et 5,22 du même cristallisé, tandis qu'à 100° elles dissolvent 70,83 du premier et 421,90 du second.

Alun de soude, $NaO, SO^3 Al^2O^3, 3SO^3, 24HO$. — Il est sous forme d'octaèdres, et offre la même saveur que l'alun de potasse, dont il partage presque toutes les propriétés; cependant il est beaucoup plus soluble dans l'eau. Il n'est pas employé.

Préparation de l'alun de potasse. On prépare ce sel par plusieurs procédés :

1° A la Solfatara, où l'on trouve des terrains qui contiennent de l'alun tout formé et effleuri, on traite ces terrains par l'eau qui dissout le sel : il suffit d'évaporer lentement le liquide dans des chaudières de plomb pour en obtenir des cristaux.

2° Lorsque la mine est pierreuse et insoluble dans l'eau, on peut la considérer comme étant formée d'alun, $KO, SO^3, Al^2O^3, 3SO^3$, plus, d'alumine hydratée, d'acide silicique, et d'un peu d'oxyde de fer, comme à la Tolfa, à Piombino, au Mont-Dore. On la fait chauffer dans des fours à une température qui n'est ni trop forte ni trop faible, et on l'expose à l'air pendant trente ou quarante jours, en ayant soin de l'arroser souvent pour en opérer la division et la transformer en une espèce de bouillie; passé ce temps, on la traite par l'eau chaude; on fait évaporer la liqueur et on obtient de très-beaux cristaux d'alun. Par la calcination, l'alumine se deshydrate et se combine avec l'acide silicique et l'oxyde de fer, formant ainsi une masse insoluble dans l'eau; alors l'alun seul est dissous par ce liquide. Cet alun est ordinairement coloré en rouge par du sesquioxyde de fer; mais comme ce corps est insoluble, il ne peut pas nuire dans l'application de l'alun à la teinture.

3° Si la mine est composée de sulfure de fer et d'argile (terre dans laquelle on trouve une assez grande quantité d'alumine et de matières bitumineuses), on a recours à un procédé particulier, à l'aide duquel on obtient à la fois de l'alun et de la couperose verte (sulfate de protoxyde de fer) : ce procédé est mis en usage dans les départements de l'Oise, de l'Aisne, de l'Aveyron, et dans la Belgique. On expose la mine à l'air, on l'humecte légèrement et on la laisse pendant un an ; au bout de ce

temps, elle se trouve presque entièrement transformée en sulfate de protoxyde de fer et en sulfate d'alumine, changement qui annonce que l'oxygène de l'air a fait passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, et le fer à l'état d'oxyde; on la traite par l'eau, qui dissout les deux sels; on fait évaporer le liquide dans des chaudières de plomb, et l'on obtient des cristaux de *sulfate de protoxyde de fer,* et un sulfate double d'alumine et de fer, qui constitue ce que l'on appelle l'*alun de fer;* le sulfate d'alumine, déliquescent et difficilement cristallisable, reste dans la liqueur; on le fait chauffer avec du sulfate de potasse en poudre, qui le transforme en *alun,* que l'on obtient cristallisé; il faut faire dissoudre et cristalliser de nouveau cet alun, si on veut l'avoir bien pur. Les eaux mères, qui contiennent encore une certaine quantité de ces deux sels, sont évaporées et traitées de nouveau par le sulfate d'ammoniaque ou de potasse, pour en obtenir une nouvelle portion d'alun et de couperose.

La mine que l'on a fait effleurir à l'air, et dont on a séparé les sels par l'eau, renferme encore un peu de sulfure de fer et beaucoup d'argile; on y met le feu, soit que le minerai puisse s'enflammer spontanément, ou qu'il ait été mélangé avec du bois; le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, qui se porte tout entier sur l'alumine; en sorte que l'on obtient une nouvelle quantité de sulfate acide d'alumine, avec lequel on peut faire de l'alun, au moyen du sulfate de potasse.

Si les schistes alumineux appartiennent aux terrains de transition, on les soumet à un grillage qui rend leur oxydation plus rapide; pour opérer ce grillage, on emploie la houille.

4° On peut aussi se procurer de l'alun en faisant calciner dans un four des argiles qui contiennent une petite quantité de carbonates de chaux et de fer; en effet, par la calcination, l'oxyde de fer se trouve porté au *summum* d'oxydation, et devient presque insoluble dans les acides faibles; en sorte que le produit, pulvérisé et chauffé avec la moitié de son poids d'acide sulfurique à 1,45 de densité, donne une masse que l'on chauffe dans un autre four jusqu'à ce que l'acide sulfurique commence à se dégager; quand cette masse est refroidie, on l'abandonne à elle-même pendant plusieurs jours, puis on la traite par l'eau qui dissout le sulfate d'alumine; en ajoutant à cette dissolution du sulfate de potasse ou du chlorure de potassium, on obtient de l'alun. Si, comme il arrive souvent, le sulfate d'alumine contenait un sel de fer, il faudrait, avant de le transformer en alun, précipiter le fer au moyen du cyanure de potassium et de fer.

DU VERRE ET DU CRISTAL.

Le verre est un composé de silicate de potasse ou de soude avec un ou plusieurs des silicates suivants : silicate de chaux, silicate de magnésie, silicate de baryte, silicate d'alumine, silicate de fer. Le *cristal* est composé de silicate de potasse et de silicate de plomb.

Les verres sont durs, transparents, cassants, sonores, et plus ou moins fusibles ; en général la potasse, la soude et l'oxyde de plomb, augmentent leur fusibilité ; l'alumine et la chaux la diminuent. Les verres à base de soude sont plus fusibles que ceux à base de potasse. Ils sont insolubles dans l'eau ; toutefois, à la longue, l'eau tend à les décomposer en silicates alcalins solubles, et en silicates terreux insolubles. Les acides tendent à s'emparer des bases des verres en mettant à nu l'acide silicique. L'acide fluorhydrique les décompose tous instantanément, en donnant naissance à du gaz fluosilicique et à des fluorures.

Composition des verres.

Verre de Bohême. Acide silicique, 71,6 ; chaux, 10 ; potasse, 11 ; magnésie, 2,3 ; alumine, 2,2 ; oxyde de fer, 3,9 ; oxyde de manganèse, 0,2. Il peut être représenté par $CaO, 2 SiO^3, KO, 2 SiO^3$. Il est très-difficilement fusible, parce qu'il contient beaucoup d'acide silicique. On le préfère à tous les autres pour fabriquer les tubes qui servent à faire des analyses organiques.

Verre à vitres. Acide silicique, 69,65 ; chaux, 13,31 ; soude, 15,22 ; alumine, 1,82.

Verre à glaces. Acide silicique, 75,9 ; chaux, 3,8 ; soude, 17,5 ; alumine, 2,8. Il présente toujours cette teinte verte qui caractérise tous les verres à base de soude.

Verre à bouteilles. Acide silicique, 53,55 ; chaux, 29,22 ; potasse, 5,48 ; alumine, 6,01 ; oxyde de fer, 5,74. Sa coloration est due au protoxyde de fer ou à l'oxyde intermédiaire.

Crown glass anglais. Acide silicique, 62,8 ; chaux, 12,5 ; potasse, 22,1 ; alumine, 2,6. Il doit être incolore et parfaitement limpide ; il sert à faire les instruments d'optique.

Cristal. Acide silicique, 56,0 ; chaux, 2,6 ; potasse, 8,9 ; oxyde de plomb, 32,5. Si, dans la préparation du cristal, on préfère le minium à la litharge, c'est que le premier est plus pur et qu'il ne renferme jamais de plomb métallique : or le plomb aurait l'inconvénient de décomposer

le carbonate de potasse que le cristal *contient toujours*, et de produire des bulles d'oxyde de carbone qui, se renouvelant sans cesse dans la masse vitreuse, rendraient le raffinage du cristal très-difficile (Clémandot et Frémy).

Flint glass. Acide silicique, 42,5; chaux, 0,5; potasse, 11,7; alumine, 1,8; oxyde de plomb, 43,5. Il sert en optique.

Strass incolore. Acide silicique, 38,2; potasse, 7,8; alumine, 1; oxyde de plomb, 53. On l'emploie pour imiter les diamants.

Fabrication du verre.

On fait fondre dans un four à verrerie les matériaux propres à confectionner les différents verres, et qui varient suivant l'espèce; ces matériaux ne sont pas toujours employés dans l'état où ils existent dans les verres; ainsi, pour ne citer qu'un exemple, au lieu de potasse, de soude et de chaux, on fait usage des carbonates de ces bases, et même des sulfates. Il ne sera pas inutile d'entrer à cet égard dans quelques détails. — *Acide silicique.* On emploie le sable, et quelquefois le quartz; si le sable contient trop d'oxyde de fer, on ajoute du charbon qui réduit cet oxyde, et il se forme un silicate de protoxyde de fer; celui-ci donnerait au verre une teinte verte très-foncée, ce qui serait un inconvénient; en ajoutant une certaine quantité de bioxyde de manganèse, le silicate de protoxyde passe à l'état de silicate de sesquioxyde à peine coloré; si l'on employait trop de bioxyde, le verre serait violet. — *Potasse, soude, chaux.* On se sert de carbonates de ces bases qui sont décomposés sous l'influence de la chaleur par l'acide silicique, et transformés en silicates; l'acide carbonique est dégagé; on remplace souvent le carbonate de soude par le sulfate, qui est d'un prix moins élevé; mais alors il faut employer 1 partie de charbon pour 13 parties de ce sulfate : le charbon enlève une partie de l'oxygène à l'acide du sulfate, et permet à l'acide silicique de se combiner avec la soude; toutefois le verre est plus beau quand il a été préparé avec le carbonate de soude. Pour éviter tous les défauts du verre, il faut produire dans les fours une température aussi élevée que possible.

Verres colorés. On obtient le *bleu saphir* avec l'oxyde de cobalt; le *bleu céleste*, avec le bioxyde de cuivre; le *rouge-pourpre*, avec le protoxyde de cuivre; le *vert d'herbe*, avec le sesquioxyde de chrome; le *vert-bouteille*, avec l'oxyde de fer des batitures; le *vert-émeraude*, avec un mélange d'oxydes de nickel et d'urane; le *jaune-serin*, avec l'oxyde d'urane; le *violet*, avec le bioxyde de manganèse; les *roses* ou *pourpres*,

avec l'or dissous dans l'eau régale, ou avec le pourpre de Cassius; le verre *ambré*, avec le chlorure d'argent. Lorsque le verre est fondu, on y ajoute une petite quantité de l'une ou de l'autre de ces matières colorantes.

Strass colorés. On fait fondre le strass incolore avec des oxydes métalliques. *Topaze artificielle :* On prend strass incolore, 1000 parties; verre d'antimoine, 40 p., pourpre de Cassius, 1. *Rubis artificiel :* strass incolore, 8 p.; topaze artificielle, 1 p. *Émeraude artificielle :* strass incolore, 1000 p.; bioxyde de cuivre pur, 8 p.; oxyde de chrome, 0,2. *Saphir artificiel :* strass incolore, 1000 p.; oxyde de cobalt, 15 p. *Améthyste artificielle :* strass incolore, 1000 p.; bioxyde de manganèse, 8; oxyde de cobalt, 5; pourpre de Cassius, 0,2. *Aigue-marine artificielle :* strass incolore, 1000 p.; verre d'antimoine, 7 p.; oxyde de cobalt, 0,4. *Grenat styrien artificiel :* strass incolore, 1000 p.; verre d'antimoine, 500 p.; pourpre de Cassius, 4 p.; oxyde de mangansèe, 4.

Gravure sur verre. On peut graver sur le verre par le procédé suivant : on met dans un petit vase de plomb le mélange propre à dégager l'acide fluorhydrique (fluorure de calcium et acide sulfurique); d'une autre part, on applique sur la lame de verre sur laquelle on veut graver une couche de mastic composé de 3 parties de cire et d'une partie de térébenthine. Aussitôt que cette couche est refroidie, on trace avec un burin le dessin que l'on se propose d'obtenir : pour cela, on enlève une portion de mastic, afin de mettre à nu les parties du verre qui doivent donner ce dessin; alors on recouvre avec la lame de verre le vase de plomb d'où se dégagent les vapeurs d'acide fluorhydrique; celui-ci n'attaque que les portions de verre découvertes; il les dépolit et les décompose; on fait fondre le mastic pour le détacher, et l'on achève les traits du dessin avec le burin.

Théorie. L'acide fluorhydrique est formé de fluor et d'hydrogène: l'hydrogène se combine avec l'oxygène de l'acide silicique pour former de l'eau; tandis que le fluor, s'unissant au silicium, donne naissance à de l'acide fluosilicique (voy. p. 224).

On emploie aussi l'acide fluorhydrique pour tracer les divisions sur les tiges des thermomètres et sur les cloches.

DE LA POTERIE.

On donne le nom de *poterie* aux vases faits avec de la terre argileuse cuite. Toutes les poteries sont essentiellement formées d'alumine et d'acide silicique; quelques-unes d'entre elles contiennent de la chaux et

du fer oxydé, de la potasse, de la soude, de la baryte et de la magnésie. Les principales variétés de poterie sont: 1° les grès, les faïences, les alcarazas, les creusets, les briques, les carreaux, les tuiles, etc., qui sont principalement formés de silicates de chaux et d'alumine, et souvent d'oxyde de fer; 2° la porcelaine dure ou chinoise (silicate d'alumine et de potasse (voy. p. 454); 3° la porcelaine tendre, qui comprend la porcelaine anglaise et l'ancienne porcelaine de Sèvres (silicate d'alumine, de soude et de chaux); 4° la porcelaine de Piémont (silicate d'alumine et de magnésie). Je vais jeter un coup d'œil sur les diverses préparations générales que l'on fait subir aux terres à poterie lorsqu'on veut en faire des vases. 1° On les lave pour en séparer les parties grossières, et surtout l'excès d'acide silicique; 2° on les mêle avec diverses espèces de terres ou de ciments, pour en faire une pâte; 3° on laisse macérer la pâte, on la broie, on la corroie, c'est-à-dire on l'étend en la comprimant et la repliant sur elle-même plusieurs fois pour lui donner du liant et de l'homogénéité; 4° on fait les pièces; 5° on les cuit pour les rendre plus denses et plus dures; 6° on recouvre la plupart d'entre elles d'une couverte que l'on appelle *vernis*, et qui n'est autre chose qu'un verre métallique ou terreux, coloré ou incolore, transparent ou opaque, et très-fusible. Les principaux vernis sont le feldspath, les ponces, le sel marin, les alcalis, l'acide borique, le phosphate de chaux, le sulfate de baryte, les silicates de plomb, l'acide stannique, les sulfates métalliques, les oxydes de plomb, de manganèse et de cuivre.

GRÈS. — FAIENCES. — ALCARAZAS. — CREUSETS. — TUILES. — CARREAUX. — BRIQUES.

Grès. — On donne ce nom aux poteries à pâte compacte et opaque faisant feu avec le briquet, et que le fer ne raye point. Ils diffèrent des *porcelaines* en ce qu'ils contiennent un peu d'oxyde de fer qui les colore, et en ce qu'ils ne renferment ni potasse ni soude. On les obtient soit en chauffant à une température très-élevée de l'argile pure, soit en faisant fondre divers argiles avec de la chaux, de la baryte, de la strontiane ou de l'oxyde de fer, et même de l'oxyde de manganèse. Les *grès* colorés de *Wedgwood* contiennent de la baryte ou de la strontiane.

Faïences.—Le caractère distinctif des faïences est d'avoir une pâte toujours opaque, et de se cuire convenablement sans éprouver de ramollissement. Dans cette classe, se trouvent la *faïence fine* et la *faïence commune*.

Faïence fine. Elle comprend la *poterie fine*, la *terre anglaise*, la *terre blanche* et la *terre de pipe*. La pâte de ces faïences est composée de quatre cinquièmes d'argile blanche liante, contenant peu de sable, ne renfermant point d'oxyde de fer, peu fusible, et d'un cinquième de silex noir, ou de cailloux préalablement chauffés au rouge. Après avoir laissé évaporer l'eau de cette pâte, on la cuit et on la couvre d'un vernis composé d'acide silicique, de potasse, ou de soude et de minium (oxyde rouge de plomb), et quelquefois d'acide stannique (bioxyde d'étain); pour cela, on fond ces substances et l'on broie finement le verre obtenu; puis on suspend la poudre dans l'eau en agitant, et au moyen d'un peu d'argile. On plonge ensuite, pendant quelques instants, dans cette eau trouble, les pièces sèches et poreuses que l'on veut enduire de vernis; par ce moyen, la poudre s'applique à la surface de la faïence; on soumet ensuite la pièce à l'action du feu pour fondre le vernis. Ordinairement les assiettes ou autres pièces de *pipe* sont moins cuites que les autres, et presque toujours sans couverte ou vernis; elles ne contiennent pas non plus de sable ni de silex, mais bien du ciment, qui provient de pipes cuites et cassées : l'argile dont on les fait doit être lavée et épluchée, ensuite bien battue, très-divisée, enfin pétrie et corroyée avec le plus grand soin. Si l'on veut vernir la pipe pour éviter qu'elle ne s'attache aux lèvres et qu'elle ne se salisse promptement, on la plonge dans un mélange de savon, de cire blanche et de gomme arabique, fondu dans l'eau, puis on la frotte avec une flanelle.

Faïence commune. Elle peut être avec ou sans couverte. A. *Avec couverte.* La pâte est rouge ou jaunâtre, ordinairement poreuse, composée d'une argile souvent ferrugineuse, quelquefois calcaire, et d'un sable ferrugineux et quelquefois argileux. On la fait cuire après en avoir laissé écouler l'eau, puis on la recouvre d'un vernis composé de 20 à 25 parties d'étain et de 100 parties de plomb pour la belle faïence, et seulement de 14 à 15 parties d'étain pour la faïence très-commune; ces métaux sont oxydés par l'air, et mêlés avec une fritte obtenue avec du sable blanc et du sel commun. Ce vernis s'applique sur le biscuit absorbant comme celui de la faïence fine. Quelquefois, lorsque la faïence est très-commune, le vernis qui la recouvre est presque entièrement formé d'oxyde de plomb fondu, mêlé d'oxyde de cuivre et d'oxyde de manganèse; les aliments acides, les graisses, etc., peuvent attaquer cette couverte et contracter des qualités vénéneuses. B. *Sans couverte.* Ce sont les *poteries rouges*, telles que les pots à fleurs, les terrines et autres poteries communes, les vases étrusques, etc. L'argile qui les constitue est ferrugineuse et dégraissée par du sable ou du ciment de la même poterie.

Si ces vases sont destinés à recevoir de l'eau, leur intérieur *seulement* est enduit d'un vernis plombifère pour empêcher l'eau de traverser leurs pores. On applique souvent à leur surface externe des couleurs métalliques qu'il suffit de faire fondre.

Creusets.—Ils sont de plusieurs sortes. A. *Creusets à graphite.* Outre la pâte ordinaire dont je vais parler, ils contiennent du graphite ; ils sont excellents, parce qu'ils supportent de hautes températures sans se fondre, qu'ils ne cassent pas au feu, et qu'ils résistent à l'action de beaucoup de corps. B. *Creusets de porcelaine* (voy. *Porcelaines*). Ils sont imperméables, mais très-cassants. C. *Creusets à pâte grossière* ou *creusets de Hesse*, composés de 709 d'acide silicique, de 248 d'alumine, de 38 d'oxyde de fer, et de quelques traces de magnésie. On les prépare avec une argile très-riche en alumine et au moins le double de sable quartzeux ; ils résistent très-bien aux changements de température, et sont infusibles ; cependant ils sont attaqués par la litharge et les oxydes métalliques très-fusibles. A part la grande quantité d'acide silicique qu'ils renferment, ils offrent encore l'inconvénient d'être traversés par presque tous les sels en fusion, tant ils sont *poreux*. On fait aussi des creusets avec 2 parties d'argile pure et 1 partie de ciment très-cuit de cette même argile ; ils résistent beaucoup plus à l'action des verres alcalins, à la fusion desquels ils servent.

Tuiles, carreaux et autres terres cuites. — On les prépare avec toute espèce de terre argileuse que l'on fait cuire ; si on veut leur donner une couleur *gris de fer*, on les enfume à une chaleur rouge, en jetant dans le foyer de petits fagots de bois vert munis de leurs feuilles.

Briques.— On peut en faire avec l'argile qui se dépose au fond des rivières, avec la terre végétale jaunâtre, etc. Quand l'argile est trop tenace, il faut y ajouter du sable ; d'autres argiles sont quelquefois mêlées avec des cendres de houille passées au tamis. Si on veut obtenir de la brique à *construction*, elle n'a besoin que d'une faible cuisson ; si on doit les employer pour faire des tuyaux de cheminée, il faut une argile capable de résister au feu, et la cuisson doit être complète.

DES PORCELAINES.

Le caractère essentiel des porcelaines est d'avoir une pâte qui se ramollit en cuisant, et qui acquiert une certaine demi-transparence.

Porcelaine dure ou chinoise. Elle est formée de *kaolin,* $SiO^3, Al^2O^3, 2HO$, espèce de sable argileux, infusible, conservant au plus grand feu sa couleur blanche, et d'un fondant appelé *pétunzé,* sorte de roche feld-

spathique quartzeuse. Ces matières se trouvent abondamment à Saint-Yriex-la-Perche, près Limoges. La formule la plus générale du feldspath *orthose* est $SiO^3, Al^2O^3, 3SiO^3, KO, NaO, CaO, MgO$. Tout en admettant que le feldspath *orthose* est en général composé de silicate d'alumine et de potasse, il n'en est pas moins vrai qu'il arrive souvent qu'une partie de la base alcaline est remplacée par de la soude, de la chaux et de la magnésie. On sait, par les expériences de Brongniart, que les *kaolins* proviennent de la décomposition des roches *feldspathiques* qui se sont transformées en silicate de potasse soluble dans l'eau, et en silicate d'alumine basique qui constitue ces kaolins.

Porcelaine tendre. Elle comprend l'ancienne porcelaine *tendre* de Sèvres et la porcelaine *tendre* anglaise. Leur pâte est translucide, plus fusible, moins dure et moins fragile que la précédente; elle est formée d'une fritte vitreuse, rendue opaque et moins fusible par l'addition d'une marne blanche; son vernis est composé d'acide silicique, d'alcali et d'oxyde de plomb. On n'en fabrique plus à Sèvres, mais on en fait beaucoup à Tournay et en Angleterre. Les restaurateurs de Paris n'emploient que la porcelaine tendre de Tournay. La pâte de cette dernière est formée, d'après Berthier, de 753 d'acide silicique, de 82 d'alumine, de 59 de soude, de 100 de chaux, et de 6 d'eau (voy. l'article *Argile* du *Dictionnaire des sciences naturelles*, par Brongniart).

DE L'YTTRIUM. Y. Équivalent = 402,57. — DU TERBIUM ET DE L'ERBIUM.

Il résulte des expériences publiées en 1844 par M. Mosander, que la substance considérée jusqu'à présent par les chimistes comme de l'yttria (oxyde d'yttrium) n'est pas un oxyde unique, mais bien un mélange de trois oxydes au moins, savoir: les oxydes d'*yttrium*, de *terbium* et d'*erbium*. De nouvelles recherches étant encore nécessaires pour éclairer l'histoire de ces corps, je décrirai l'yttrium et ses composés tels qu'ils étaient connus avant les travaux de Mosander, publiés dans le numéro d'août 1844 des *Annales de chimie et de physique*.

L'*yttrium* a été obtenu à peu près à la même époque, par MM. Bussy et Wöhler, en décomposant le chlorure d'yttrium par le potassium. D'après ce dernier chimiste, il est sous forme d'une poudre luisante, d'un gris noir, composé d'écailles d'un noir de fer, avec un éclat métallique parfait; il paraît être cassant. Il ne s'oxyde ni dans l'air ni dans l'eau à la température ordinaire, mais il décompose l'eau entre 100° et 200°. Chauffé

jusqu'au rouge à l'air libre, il prend feu, brûle d'un éclat très-éblouissant, et se change en oxyde d'yttrium.

DE L'OXYDE D'YTTRIUM (YTTRIA).

L'oxyde d'yttrium, YO, existe à Ytterby et à Fahlun en Suède; il entre dans la composition de plusieurs minéraux, tels que l'orthite, le pyrothite. Il est d'un blanc de lait, insipide, d'une densité de 4,842, infusible; il peut se combiner avec les acides, surtout lorsqu'ils sont étendus, et donner des sels. On l'obtient en traitant les minerais qui le contiennent par l'eau régale, et précipitant par le carbonate d'ammoniaque tous les autres corps, excepté l'oxyde d'yttrium, qui reste en dissolution; on filtre, et par l'évaporation de la liqueur on obtient l'oxyde d'yttrium.

DES SELS CONTENANT DE L'OXYDE D'YTTRIUM (YTTRIA), ET DES OXYDES DE TERBIUM ET D'ERBIUM.

Ces sels ont une saveur sucrée lorsqu'ils sont solubles dans l'eau. Leurs dissolutions donnent avec la potasse un précipité blanc, insoluble dans un excès d'alcali; le carbonate d'ammoniaque les précipite aussi en blanc, mais il redissout le précipité lorsqu'on en met un excès; l'acide sulfhydrique et l'infusion de noix de galle ne les troublent pas; le cyanure jaune de potassium et de fer les précipite en blanc. Ils n'ont point d'usages, et ne se trouvent pas dans la nature.

Chlorure. Il est déliquescent et ne paraît pas volatil.

Sulfate. Il cristallise en petits cristaux compactes incolores.

Les *sels de terbium* ont une saveur sucrée et astringente; desséchés, ils offrent une couleur améthyste. Le *sulfate* est efflorescent.

L'*oxyde d'erbium* anhydre est d'un jaune foncé; il se décolore dans un courant d'hydrogène, et redevient jaune si on le chauffe au contact de l'air. *Sulfate.* Il est incolore, cristallisable, et inaltérable à l'air.

Pour séparer de l'yttria les trois oxydes, on la traite par l'acide sulfurique étendu, qui ne dissout que l'oxyde d'yttrium. Les oxydes de terbium et d'erbium insolubles sont ensuite dissous dans l'acide azotique; on verse dans la liqueur du sulfate de potasse, qui précipite l'oxyde d'*erbium* à l'état de sel double insoluble, tandis qu'il forme avec celui de *terbium* un sel double soluble. On décompose séparément les deux sels doubles par la potasse, et l'on obtient les deux oxydes d'erbium et de terbium.

DU GLUCYNIUM. Gl. Équivalent = 87,06.

Ce métal entre dans la composition d'un oxyde découvert par Vauquelin en 1797, et nommé glucyne. On l'obtient en décomposant le chlorure de glucynium par le potassium (Wöhler). Il est en poudre d'un gris foncé, prenant l'éclat métallique lorsqu'on le frotte avec l'ongle ou le brunissoir. L'air n'a aucune action sur lui à froid; si, au contraire, on élève la température, il absorbe l'oxygène, avec un dégagement de calorique et de lumière assez intense, et donne naissance à de la glucyne, qui est une base assez énergique, s'unissant très-bien aux acides. Il ne décompose l'eau qu'à la température de l'ébullition. Ses caractères le rapprochent beaucoup de l'aluminium.

DE L'OXYDE DE GLUCYNIUM. Gl^2O^3.

Il existe dans le chrysobéril, la phénacite, l'émeraude, l'euclase, la gadolinite, la leucophane et l'helvine. Il est blanc, pulvérulent, doux au toucher, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, d'une densité de 3,0 environ, et soluble dans une dissolution de potasse et de soude caustiques; il se carbonate à l'air. On l'obtient en calcinant l'émeraude finement pulvérisée avec trois fois son poids de potasse caustique, et en décomposant le produit par l'acide chlorhydrique, qui laisse l'acide silicique indissous; la liqueur chlorhydrique, mêlée avec un excès de carbonate d'ammoniaque, donne un précipité de chaux, d'alumine et d'oxyde de chrome, tandis que la glucine reste en dissolution; il suffit de chauffer celle-ci pour volatiliser le carbonate d'ammoniaque; le carbonate de glucine précipité est ensuite calciné et donne la glucyne pure.

DES SELS DE GLUCYNE.

Les sels de glucyne solubles ont une saveur douce, astringente; la potasse et la soude en précipitent la glucyne, qui se dissout dans un excès de ces alcalis; l'ammoniaque y fait naître un précipité blanc gélatineux, soluble dans un excès de *carbonate* d'ammoniaque. Ils ne donnent point d'alun avec le sulfate de potasse; ils ne deviennent pas bleus, comme les sels d'alumine, quand on les calcine avec l'azotate de cobalt.

DU THORINIUM. Th. Équivalent = 744,90.

Ce métal, découvert par Berzelius en 1830, existe à l'état d'oxyde dans la *thorite* et dans le *pyrochlor*. Il est en poudre de couleur gris de plomb,

susceptible de prendre l'éclat métallique ; il se combine avec l'oxygène au-dessous du rouge, et brûle avec éclat. On l'obtient en décomposant le chlorure de thorinium par le potassium.

DE L'OXYDE DE THORINIUM (THORINE).

L'oxyde de thorinium, ThO, est blanc, d'une densité de 9,402, infusible, insoluble dans l'eau, pouvant former un hydrate, ThO, HO, insoluble dans les acides, quand il a été calciné, excepté dans l'acide sulfurique. On l'obtient en calcinant le sulfate de thorine.

DES SELS DE THORINE.

Ils sont incolores, d'une saveur astringente, et décomposables par le feu ; ils sont précipités en blanc par la potasse et la soude ; la thorine déposée est insoluble dans un excès de ces réactifs : l'ammoniaque les précipite même quand ils sont acides, ce qui n'a pas lieu avec les sels de magnésie ; le cyanure jaune de potassium et de fer, et l'acide oxalique, les précipitent en blanc. Ils sont sans usages.

Le *sulfate* présente une anomalie : il est très-soluble dans l'eau froide, tandis qu'il est presque insoluble dans l'eau bouillante ; aussi le carbonate d'ammoniaque dissout-il très-bien l'oxyde de thorinium à froid ; comme l'oxyde de zirconium et l'oxyde d'yttrium, tandis qu'il les précipite par la chaleur de l'ébullition.

DU ZIRCONIUM. Zr. Équivalent = 420.

Le *zirconium*, obtenu par Berzelius en 1824, existe dans le zircon et dans l'hyacinthe. Il est sous forme d'une poudre grise noirâtre, qui prend de l'éclat sous le brunissoir, difficilement fusible, s'enflammant au-dessous du rouge, au contact de l'air, qui le fait passer à l'état d'oxyde (zircone) ; il n'est guère attaqué que par l'acide fluorhydrique.

On l'obtient en traitant à une chaleur rouge par du potassium le fluorure double de zirconium et de potassium.

DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM (ZIRCONE).

L'oxyde de zirconium, $Zr^2 O^3$, découvert en 1789 par Klaproth, est blanc, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, infusible à la température de nos fourneaux, soluble dans les acides quand il est hydraté, inso-

luble, excepté dans l'acide sulfurique, s'il a été calciné au rouge. On l'obtient en calcinant les hyacinthes avec le triple de leur poids de carbonate de potasse.

DES SELS DE ZIRCONE.

Ils sont incolores et d'une saveur astringente, sans arrière-goût métallique; la potasse, le soude et l'ammoniaque, en précipitent la zircone, insoluble dans un excès de ces réactifs; le cyanure de potassium et de fer, ainsi que l'acide sulfhydrique, ne les précipitent pas; le sulfate de potasse, en dissolution concentrée et en excès, y fait naître, au bout de quelque temps, un précipité blanc, peu soluble dans l'eau et dans les acides, quand il s'est formé à chaud.

DU CÉRIUM.

On n'a jamais trouvé le cérium à l'état natif; mais il fait partie: 1° de plusieurs minéraux, tels que la cérite, l'ytterbite, l'allanite et l'ortite, qui renferment du silicate de protoxyde de cérium uni ou non à du fer et à de la chaux; 2° de l'yttriocérite, composé de fluorures de cérium, d'yttrium et de calcium; 3° du fluorure de cérium. Ces divers minéraux se trouvent particulièrement en Suède et au Groenland.

On a cru pendant longtemps que le cérium qui existe dans la cérite constituait un métal particulier; mais on sait depuis 1839 que le métal décrit sous le nom de *cérium* renferme du *lanthane* et du *didyme* (Mosander). Voici la description du cérium, telle qu'elle était donnée avant 1839 :

Il est pulvérulent, d'un rouge brun ou chocolat foncé, susceptible d'acquérir par le frottement un éclat grisâtre; son poids spécifique est inconnu; il est très-difficile à fondre au feu de nos forges : cependant la cérite fond et se réduit avec la plus grande facilité à l'aide du chalumeau à gaz (Clarke); l'air atmosphérique et le gaz oxygène, à une température élevée, le font brûler et passer à l'état de sesquioxyde blanc; on peut, par des moyens indirects, l'unir à plusieurs corps simples; il donne naissance, par sa combinaison avec l'oxygène, à deux oxydes, un protoxyde et un sesquioxyde.

Extraction. On l'obtient en chauffant l'oxyde de cérium dans un creuset brasqué.

DES SELS FORMÉS PAR UN MÉLANGE DE PROTOXYDE DE CÉRIUM, DE LANTANE ET DE DIDYME.

Ils sont incolores, d'une saveur sucrée; la plupart sont solubles dans l'eau; ils rougissent le tournesol et précipitent en blanc par les alcalis, par les carbonates, par les sulfures de potassium et de sodium, par le cyanure jaune de potassium et de fer; la noix de galle et l'acide sulfhydrique ne les précipitent pas; le zinc, le fer et l'étain, n'opèrent point la réduction du métal.

DES SELS FORMÉS PAR UN MÉLANGE DE SESQUIOXYDE DE CÉRIUM, DE LANTANE ET DE DIDYME.

Ils ont une couleur jaune ou jaune-orange et une saveur douce aigrelette fortement astringente; les alcalis en précipitent du sesquioxyde jaune clair hydraté; l'acide chlorhydrique bouillant les change en sels de protoxyde incolores; ils précipitent en blanc par les carbonates, par les sulfures, par le cyanure jaune de potassium et de fer; la noix de galle, l'acide sulfhydrique, le zinc, le fer et l'étain, agissent sur eux comme sur les sels de protoxyde.

Voici maintenant des faits pouvant servir à élucider l'histoire de ces métaux, d'après Mosander, qui est parvenu à séparer les *oxydes* de ces trois métaux.

PROTOXYDE DE CÉRIUM. CeO.

Il est blanc, et *devient jaune au contact de l'air* ou par l'action du chlore. On l'obtient en précipitant le protochlorure par l'ammoniaque caustique.

Sesquioxyde, Ce^2O^3. — *Anhydre,* il est rouge-brique; *hydraté,* il est gélatineux et d'un jaune clair. On l'obtient sous ce dernier état en décomposant par la potasse un sel de sesquioxyde. Ces deux oxydes forment des sels avec l'acide sulfurique. Le sulfate de protoxyde est *rose pâle,* celui de sesquioxyde est *jaune-citron.*

OXYDE DE LANTANE. LaO.

Il est d'un blanc légèrement jaunâtre *et ne change pas de couleur à l'air;* il se dissout dans les acides concentrés ou étendus, même après

avoir été calciné, et donne des sels *incolores*. On le prépare en calcinant le carbonate de lanthane.

OXYDE DE DIDYME. DO.

Hydraté, il est violet, et d'un gris verdâtre quand il est *anhydre;* il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides étendus, et donne des dissolutions *rouges* tirant sur le *bleu*. On l'obtient en précipitant par la potasse caustique le sulfate de didyme.

DU MANGANÈSE. Mn. Équivalent = 344,7.

Le manganèse n'a jamais été trouvé dans la nature à l'état natif; il y existe combiné: 1° avec l'oxygène, 2° avec le soufre; 3° avec l'oxygène et l'acide carbonique, l'acide phosphorique, l'acide tungstique ou l'acide silicique. Il est solide, d'un gris blanc, beaucoup plus brillant que le fer, très-cassant, très-dur et grenu; son poids spécifique est de 7,05, d'après Berthier. Il est aussi difficilement fusible que le fer. S'il a le contact de l'*air* ou du gaz *oxygène*, il s'oxyde avec dégagement de calorique et de lumière, lance en tous sens des étincelles, et se transforme, si la température est très-élevée, en un oxyde brun composé de 2 équivalents de protoxyde et d'un de bioxyde; ces gaz *humides* le font également passer à l'état d'oxyde à la température ordinaire, mais beaucoup plus lentement et sans dégagement sensible de calorique et de lumière.

L'*hydrogène* et le *bore* n'exercent sur lui aucune action. Le *carbone* se combine avec lui; du moins lorsqu'on réduit les oxydes de manganèse par le charbon, obtient-on un culot métallique toujours carburé. Le *phosphore* peut s'unir avec lui à une température élevée, et donner un phosphure blanc, brillant, très-cassant, plus fusible que le manganèse, qui se transforme en phosphate lorsqu'on le fait chauffer avec du gaz oxygène ou de l'air. En chauffant un mélange de *soufre* et de protoxyde de manganèse, on obtient un protosulfure vert, terne, insipide, plus fusible que le manganèse, inaltérable à l'air, indécomposable par la chaleur, à moins qu'il ne soit en contact avec l'air ou avec le gaz oxygène; car alors il passe à l'état de sulfate ou de sesquioxyde, suivant que la température est plus ou moins élevée, et il se dégage du gaz acide sulfureux; si le protosulfure a été obtenu par la voie humide en versant du sulfure de potassium dans un sel de protoxyde de manganèse, il est hydraté et blanc rosé.

L'iode fournit avec le manganèse un proto et un biiodure de ce métal (Wöhler, *Ann. de chim. et de phys.*, janv. 1828).

Chauffé et mis en contact avec le *chlore* gazeux, le manganèse l'absorbe, rougit, et se transforme en *chlorure* de manganèse solide, verdâtre, squameux, brillant et fusible. A l'état d'hydrate, ce protochlorure, $MnCl, 6HO$, qui est toujours le produit de l'art, est d'un blanc rosé; sa saveur est styptique; il cristallise en tables quadrilatères lorsqu'il est abandonné à lui-même; il attire l'humidité de l'air et se dissout très-bien dans l'eau et dans l'alcool. Il est employé pour teindre les toiles en couleur brune dite *solitaire*.

Préparation. On peut l'obtenir avec le métal et l'acide chlorhydrique faible; mais le plus souvent on le prépare en faisant chauffer le bioxyde ou le sesquioxyde avec ce même acide; il se dégage du chlore, et le sel reste en dissolution; mais comme ce sel contient du chlorure de fer, on l'évapore jusqu'à siccité pour chasser l'acide chlorhydrique en excès; on dissout le produit dans l'eau, et on le fait bouillir pendant quelque temps avec du carbonate de manganèse, qui déplace et précipite le fer.

Le *sesquichlorure* est très-instable et sans usages, $Mn^2 Cl^3$.

Le *perchlorure,* 2 Mn, 7 Cl. — Gaz vert brun, donnant un liquide verdâtre à —15°, obtenu par M. Dumas, en versant de l'acide sulfurique concentré sur un mélange de chlorure de sodium et de caméléon minéral.

Le manganèse décompose l'*eau* à 100°, et, à plus forte raison, à une température rouge, et s'oxyde; la décomposition de ce liquide s'opère instantanément et à froid sous l'influence des acides énergiques. Il n'agit point sur le gaz *oxyde de carbone;* mais il enlève l'oxygène au *protoxyde d'azote,* et il exerce probablement la même action sur le bioxyde d'azote. Il ne paraît point décomposer l'acide *borique.* On ignore comment il agit sur le gaz acide *carbonique.* Il s'empare de l'oxygène de l'acide *phosphorique* à une température élevée. Il décompose l'acide *sulfurique concentré* à l'aide de la chaleur, et il en résulte du gaz acide sulfureux et du sulfate de protoxyde de manganèse; à la température ordinaire, l'acide n'est point décomposé; toutefois une très-petite partie du métal s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'eau, en sorte qu'il se dégage quelques bulles de gaz hydrogène, et il se produit du sulfate de protoxyde; mais l'action est presque nulle; on obtient le même sulfate en employant l'acide sulfurique affaibli; mais, dans ce cas, l'eau est décomposée, et par conséquent il y a dégagement de gaz hydrogène. On ignore comment les acides *sulfureux, iodique* et *chlorique,* agissent sur ce métal. L'acide *azotique* est en partie décomposé par lui, et le trans-

forme en protoxyde, qui se dissout dans la portion d'acide non décomposée. L'acide *chlorhydrique* gazeux ou dissous dans l'eau est également décomposé par ce métal, dans le premier cas à chaud, dans le second à froid; il se forme du chlorure de manganèse, et l'hydrogène est mis à nu. Le manganèse est sans usages.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'air à chaud; 3° sa dissolution avec dégagement d'hydrogène dans l'acide sulfurique affaibli, qui le transforme en sulfate de protoxyde facilement reconnaissable (voy. *Sels de protoxyde*).

On l'extrait du bioxyde de manganèse pur traité par le charbon dans un creuset brasqué à une très-haute température : le charbon absorbe l'oxygène, et le métal est mis à nu.

DES OXYDES DE MANGANÈSE.

On connaît six composés d'oxygène et de manganèse.

Protoxyde, MnO.—Il est le produit de l'art; il est vert quand il est sec, et ne change pas à l'air s'il est anhydre; à l'état d'*hydrate*, sa couleur est blanche; il absorbe facilement le gaz oxygène, et devient sesquioxyde brun; il est suroxydé et transformé en *hydrate de bioxyde* par le chlore liquide, qui ne jouit point de la propriété de se combiner avec le nouvel oxyde formé. Il se dissout dans les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, et forme des sels. Il n'a point d'usages. On l'obtient anhydre en faisant fondre à une chaleur rouge du chlorure de manganèse et du carbonate de soude, et en traitant la masse par l'eau (Wöhler et Liebig). Pour préparer l'hydrate, on décompose un sel de protoxyde de manganèse soluble par la potasse.

Sesquioxyde, Mn^2, O^3.—On le trouve combiné avec l'eau à l'état d'hydrate, à Undenas, en Westrogothie; il est d'un brun foncé. Soumis à l'action d'une chaleur rouge, il donne un peu de gaz oxygène, et laisse un autre *oxyde rouge brun* (voy. p. 465). Il est susceptible d'absorber de l'oxygène et de passer à l'état de bioxyde à une chaleur voisine du rouge-brun. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique à froid, et à l'aide d'une douce digestion dans l'acide sulfurique; les dissolutions sont d'une couleur foncée. Traité par les acides sulfurique et azotique à chaud, il se décompose, se transforme en protoxyde qui se dissout dans les acides pour former du sulfate ou de l'azotate de protoxyde, et en bioxyde qui se précipite. L'acide chlorhydrique bouillant est en partie décomposé par lui, et le décompose; l'hydrogène de l'acide se combine avec une portion de l'oxygène du sesquioxyde pour former de l'eau; le chlore se

dégage en partie, et le métal résultant se dissout dans l'autre portion de chlore. On ne l'emploie que dans les laboratoires. On l'obtient en décomposant l'azotate de protoxyde de manganèse à une chaleur rouge brun, ou en faisant brunir le protoxyde dans l'air.

Bioxyde, MnO^2. — Cet oxyde est très-répandu dans la nature; il existe sous forme d'aiguilles brillantes en Bohême, en Saxe, au Hartz, et sous forme de masses, près de Périgueux, dans les départements de la Moselle, des Vosges, près de Mâcon, etc.; il est rarement pur; les substances qui l'accompagnent le plus souvent sont les carbonates de chaux et de fer, l'acide silicique, quelquefois la baryte, l'eau et le fluorure de calcium, des traces de carbone et des débris organiques. Il est brun noirâtre, sans action sur l'air et sur le gaz oxygène. Si on le chauffe au-dessus du rouge-cerise, il fournit le tiers de son oxygène et laisse une poudre rouge brune, composée de 3 équivalents de manganèse et de 4 d'oxygène, $3MnO^2 = 3MnO^4, O^2$; il se dégage aussi du gaz acide carbonique, qui peut provenir des carbonates contenus dans le bioxyde, ou de l'action du carbone qu'il renferme, sur une portion d'oxygène. Il fournit, d'après M. Clarke, du manganèse et de l'oxygène s'il est exposé à l'action du chalumeau à gaz. Il est décomposé par le soufre à une température élevée, et il se forme du gaz acide sulfureux et du sulfure de manganèse. Il se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré ou peu délayé; à chaud, l'acide sulfurique dégage un équivalent d'oxygène et forme du sulfate de protoxyde de manganèse. Avec l'acide chlorhydrique, il fournit du chlore (voy. *Chlore*).

Usages du bioxyde de manganèse. Il est employé : 1° pour préparer le gaz oxygène, le chlore et plusieurs sels de manganèse; 2° pour la construction des piles sèches de M. Zamboni; 3° dans la fabrication du verre. On se sert en médecine d'un onguent composé de 2 parties ½ de bioxyde de manganèse et de 5 parties d'axonge, que l'on emploie dans les maladies chroniques de la peau, telles que la gale, les dartres, la teigne, etc. Jadelot en a obtenu des succès marqués contre la dernière de ces affections. Denys-Morelot pense qu'il est plus utile dans les dartres ulcérées que dans celles qui sont miliaires et écailleuses.

Préparation. 1° On purifie celui que l'on trouve dans le commerce en le plongeant dans de l'acide chlorhydrique étendu de son poids d'eau pendant environ vingt ou vingt-cinq minutes, afin de décomposer les carbonates de fer et de chaux qu'il contient habituellement; on décante la dissolution et on lave le résidu. 2° On traite l'hydrate ou le carbonate de protoxyde suspendu dans l'eau par un courant de chlore, et l'on obtient MnO^2, HO; l'eau est décomposée.

Il existe encore un autre oxyde connu sous le nom d'*oxyde rouge* de manganèse, $Mn^3 O^4$, qui se forme toutes les fois qu'on chauffe fortement du bioxyde ou du sesquioxyde de manganèse. Il est de couleur brune hépathique ; on le trouve dans la nature, et les minéralogistes le désignent sous le nom d'*hausmannite*. On le prépare en calcinant avec le contact de l'air le carbonate de protoxyde. Il peut être considéré comme formé de 2 équivalents de protoxyde faisant fonction de base, et d'un équivalent de bioxyde faisant fonction d'acide : ainsi $2\,MnO, MnO^2 = Mn^3 O^4$.

Acide manganique, MnO^3. — Scheele reconnut le premier que lorsqu'on fait chauffer jusqu'au rouge 7 ou 8 parties de potasse avec 1 partie de bioxyde de manganèse, il se forme un composé d'une belle couleur verte, soluble dans l'eau, et possédant la propriété singulière de passer par des couleurs intermédiaires de cette couleur verte à un rouge pourpre magnifique, ce qui fit donner à ce composé le nom de *caméléon* minéral. Dans cette réaction, le bioxyde de manganèse, par l'influence de la potasse, absorbe un équivalent d'oxygène de l'air (Edwards et Chevillot), et devient acide manganique, qui, uni à la potasse, constitue le manganate soluble, d'une belle couleur verte que l'on obtient en premier lieu.

Manganate neutre, KO, MnO^3. — Si, au lieu d'employer 7 ou 8 parties de potasse, on chauffe au rouge pendant un quart d'heure, au contact de l'air, parties égales de potasse et de bioxyde de manganèse, et que l'on traite le produit par un *peu* d'eau, on obtient par une évaporation lente des cristaux verts de manganate neutre. Il est très-peu stable ; sous l'influence de toutes les matières organiques, il se décompose en oxygène, en bioxyde de manganèse et en potasse, aussi est-il impossible d'en filtrer les dissolutions : tous les corps avides d'oxygène le décomposent, tandis que ceux qui tendent à mettre l'acide manganique en liberté, tels que les acides, ou qui peuvent lui fournir de l'oxygène, le font passer à l'état de caméléon rouge (*permanganate de potasse*) ; il se produit en même temps un sel de protoxyde de manganèse.

$$\underbrace{5\,KO}_{\text{Potasse.}},\ \underbrace{5\,MnO^3}_{\text{A. manganiq.}},\ \underbrace{4\,SO^3}_{\text{A. sulfuriq.}} = \underbrace{MnO,\ SO^3}_{\text{Sulf. de protox. de manganèse.}},\ \underbrace{3\,KO, SO^3}_{\text{Sulf. de pot.}},\ \underbrace{2\,KO, 2\,Mn^2 O^7}_{\text{Permanganate de pot.}}$$

Cette explication, qui résulte des expériences de M. Mitscherlich, rend bien compte des divers changements de couleur que prend ce produit, en admettant que l'absorption de l'oxygène se fait successivement. Si l'on met le manganate neutre de potasse dans une grande quantité d'eau, il se

transforme en 1 équivalent de permanganate de potasse rouge, en 1 équivalent d'hydrate de bioxyde de manganèse, et en 2 équivalents de potasse.

$$\underbrace{3\,KO,\,MnO^3}_{\text{Manganate de pot.}},\ \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{KO\,Mn^2O^7}_{\text{Permanganate de pot.}},\ \underbrace{Mn\,O^2}_{\text{Bioxyde de mangan.}},\ \underbrace{HO}_{\text{Eau.}},\ \underbrace{2\,KO}_{\text{Potasse.}}$$

L'acide manganique, à cause de son instabilité, n'a pu encore être isolé.

Le *manganate de potasse*, s'il est *très-alcalin*, constitue à proprement parler le *caméléon vert*. Mis en contact avec l'air, celui-ci passe au rouge, et présente une série de couleurs qui sont, dans l'ordre des anneaux colorés, savoir: le vert, le bleu, le violet, l'indigo, le pourpre et le rouge; dans ce cas, l'acide carbonique de l'atmosphère sature peu à peu l'excès de potasse, et lorsque le manganate est ramené à l'état neutre, l'eau le décompose. Les acides agissent nécessairement sur le manganate de potasse, avec excès de base, comme l'acide carbonique de l'air : seulement leur action est plus prompte.

Acide permanganique, $Mn^2\,O7$. — Il est en cristaux bruns rayonnés, très-solubles dans l'eau; il se décompose à 40° en oxygène et en hydrate de bioxyde de manganèse; le sucre, le papier, plusieurs autres matières organiques, l'hydrogène et en général les corps avides d'oxygène, le décomposent rapidement. Il forme avec les bases alcalines des sels rouges solubles dans l'eau, isomorphes avec les perchlorates. On l'obtient en décomposant à froid, par l'acide sulfurique étendu d'eau, le permanganate de baryte.

Permanganate de potasse (*caméléon rouge*). — Il est sous forme d'aiguilles plus ou moins longues, d'une couleur violette brillante ou d'une teinte brunâtre, solubles dans 15 à 16 parties d'eau froide ; il est neutre, et parconséquent sans excès de potasse. Chauffé dans un tube recourbé, il se transforme en gaz oxygène, en bioxyde de manganèse et en caméléon vert (manganate de potasse) ; il est évident que dans cette expérience, l'acide permanganique a été décomposé en oxygène et en bioxyde, et en oxygène et en acide manganique. L'hydrogène, le phosphore, le soufre, le carbone, l'arsenic et l'antimoine, chauffés avec le *caméléon pourpre*, le décomposent avec plus ou moins d'énergie, s'emparent de la majeure partie de l'oxygène de l'acide permanganique, et le changent en *protoxyde vert :* cette décomposition a quelquefois lieu par la simple trituration, et souvent elle est accompagnée de détonation. Mêlé, quand il est dissous dans une grande quantité d'eau, avec une dissolution concentrée de potasse, il devient violet, puis d'un vert-émeraude, et se trouve changé en *manganate* contenant une quantité double

de potasse que celle qui existait dans le permanganate; il y a de l'oxygène mis à nu.

$$\underbrace{KO, Mn^2O^7, KO}_{\text{Permangan.}} = \underbrace{2KO, 2MnO^3, O}_{\text{Mangan.}}$$

Préparation. On mêle 3 p. ½ de chlorate de potasse avec 4 p. de bioxyde de manganèse et 5 p. de potasse caustique dissoute dans une petite quantité d'eau; on fait sécher le mélange, et on le maintient au rouge sombre pendant une heure dans un creuset de platine; il se forme du chlorure de potassium et du caméléon vert (manganate de potasse). On met le tout dans l'eau bouillante, qui transforme le manganate vert en permanganate rouge; on décante sans filtrer, et on fait évaporer pour obtenir des cristaux noirs opaques, d'un éclat métallique, qui sont du permanganate (Wöhler).

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

Ces sels, vus en masse, ont une teinte rose pâle; quand cette couleur est plus prononcée, elle provient ordinairement, d'après M. Wöhler, d'un mélange de cobalt; quelquefois cependant elle est due à de l'acide permanganique, mais dans ce dernier cas elle disparaît par l'addition de l'acide sulfureux. Ceux qui sont solubles dans l'eau sont précipités en blanc : 1° par la potasse et la soude; l'oxyde précipité ne tarde point à jaunir, et finit par noircir en absorbant l'oxygène de l'air : on peut le faire passer sur-le-champ au noir en y versant une dissolution de chlore; dans ce cas, l'eau sera décomposée : son oxygène transformera le protoxyde en bioxyde noir, et l'hydrogène fera passer le chlore à l'état d'acide chlorhydrique; si l'on verse sur le protoxyde précipité un excès d'ammoniaque, il sera dissous, et l'on obtiendra un sel double de manganèse et d'ammoniaque ; d'où il suit que ce dernier alcali ne précipite pas tout le protoxyde des sels de manganèse; 2° par le cyanure jaune de potassium et de fer; 3° par les carbonates de potasse et de soude; le carbonate précipité ne change pas de couleur; 4° par les phosphates, les borates et les oxalates solubles. L'acide sulfhydrique *ne les trouble point;* les sulfures de potassium et de sodium en précipitent un sulfure hydraté *d'un blanc rosé* (couleur de chair); ils ne sont précipités ni par la noix de galle, ni par les tartrates alcalins; les métaux ne réduisent point le manganèse; chauffés au chalumeau avec du borax, ils donnent un verre qui se colore en violet dans la flamme extérieure, et qui est incolore dans la flamme intérieure. Il suffit de chauffer la plus

légère trace d'un sel de protoxyde de manganèse avec de l'acide plombique mêlé d'acide azotique étendu, pour que la liqueur prenne une teinte rouge due à la formation de l'acide permanganique (Crum).

Carbonate, MnO, CO^2. — On le trouve en Transylvanie et, suivant le Dr Ure, dans les eaux de Carlsbad. Il est plus dur que le verre; sa couleur est blanche, rose ou jaune; celui qui est le produit de l'art est constamment blanc; il est insipide et insoluble dans l'eau. Chauffé dans un petit tube de verre sans le contact de l'air, il se décompose en gaz acide carbonique et en protoxyde vert; s'il a au contraire le contact de l'air, il fournit du sesquioxyde de manganèse rouge brun. Il est sans usages.

Préparation (voy. p. 317, 3e procédé).

Sulfate, MnO, SO^3.—Il existe assez abondamment dans les eaux de Cransac, d'après M. Poumarède. Il est sous forme de prismes rhomboïdaux transparents, incolores, doués d'une saveur amère, styptique, décomposables au rouge en acide sulfureux, en acide sulfurique et en oxyde rouge, très-solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool. Il forme avec les sulfates de potasse, d'alumine et d'ammoniaque, des sels doubles cristallisables. Les cristaux de sulfate de protoxyde de manganèse contiennent des quantités différentes d'eau, suivant la température à laquelle ils ont été obtenus; au-dessous de 6°, ils en renferment 7 équivalents et présentent la même forme que le sulfate de protoxyde de fer, $FeO,SO^3,7HO$; entre 6° et 20°, ils en contiennent 5 et ont la forme du sulfate de cuivre, $CuO, SO^3, 5HO$; enfin, entre 20° et 30°, ils en retiennent 4 et sont isomorphes avec du sulfate de fer cristallisé, $FeO, SO^3, 4HO$. Le sulfate de protoxyde de manganèse est sans usages.

Préparation. On chauffe au rouge sombre un mélange de parties égales de sulfate de protoxyde de fer et de bioxyde de manganèse; la masse refroidie est traitée par l'eau qui dissout le sulfate de manganèse formé, et laisse du sesquioxyde de fer et l'excès de bioxyde de manganèse.

DES SELS FORMÉS PAR LE SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

Ces sels, considérés par plusieurs chimistes comme des mélanges de sels bioxydés et protoxydés, sont d'un rouge violet, quelquefois d'un brun tirant sur le jaune; ils ne cristallisent point; ils sont décolorés et ramenés à l'état de sels de protoxyde par les corps avides d'oxygène, tels que l'acide hypoazotique concentré, les acides sulfureux, hypophosphoreux, hyposulfurique, et le protochlorure d'étain. Ils précipitent en brun par les alcalis, et sont peu stables.

Sulfate de sesquioxyde, Mn^2O^3, $3SO^3$.—On l'obtient en faisant agir à froid du bioxyde de manganèse sur l'acide sulfurique concentré ou étendu d'eau ; à l'aide d'une très-douce chaleur, on parvient à faire dissoudre une plus grande quantité de bioxyde, qui se trouve probablement transformé en sesquioxyde et en acide permanganique. Calciné avec de la potasse ou de la soude, il fournit du caméléon. Mêlé avec du sulfate de potasse ou d'ammoniaque et évaporé, il donne des octaèdres qui constituent un véritable alun manganésien $Mn^2O^3,3SO^3,KO,SO^3,24HO$. Il sert à reconnaître les corps avides d'oxygène, qui jouissent, comme je l'ai déjà dit, de la propriété de le décolorer.

Emploi des préparations de manganèse en médecine. D'après M. Hannon, les préparations de manganèse sont indiquées dans les affections qui ont profondément débilité l'organisme; elles doivent être placées sur la même ligne que les préparations martiales. Elles ne présentent pas d'incompatibilités avec les autres toniques usités en thérapeutique; ainsi, comme le tannin ne les précipite pas, on peut les administrer avec une foule de substances astringentes, qui altèrent au contraire les composés ferrugineux. Elles s'assimilent avec une grande rapidité, ce qui fait qu'on ne doit pas les employer aussi longtemps que les préparations martiales. On s'en est servi avec succès dans l'anémie produite par un état nerveux chlorotique, par des hémorrhagies traumatiques, par un mauvais régime, par l'épuisement, par une cachexie quelconque, par les scrofules, par la syphilis ; on les a également employées pour prévenir le retour de fièvres intermittentes, pour dissiper la leucophlegmasie et les engorgements de la rate qui succèdent à ces fièvres longtemps prolongées, pour combattre le catarrhe uréthro-vaginal chlorotique, les blennorrhagies chroniques, etc. On les applique aussi à l'extérieur comme astringentes.—Les préparations usitées sont le protoxyde, le carbonate, le phosphate (insolubles), puis le tartrate, le malate, l'iodure et le chlorure (solubles). Il convient de commencer d'abord par les composés insolubles : les doses sont à peu près les mêmes que pour les préparations ferrugineuses (*Journal de pharmacie,* juillet, septembre et novembre 1849). Il est juste de dire que, dès l'année 1793, Schrodler avait employé le bioxyde de manganèse dans le traitement des fièvres inflammatoires, et que depuis, Brera, Jacques, Jadelot, Gallot, Morelot et Kapp, en ont proposé l'usage daus un grand nombre d'affections internes ou externes.

DU ZINC. Zn. **Équivalent** = 406,6 (1).

On ne trouve jamais ce métal pur dans la nature; il existe : 1° à l'état de calamine, minerai dans lequel il entre, entre autres produits, de l'oxyde de zinc, du silicate du même métal, et quelquefois du carbonate (voy. la note de la p. 474); 2° à l'état de zinc oxydé ferrifère, manganésifère ou aluminifère; 3° à l'état de blende (sulfure de zinc et de fer); 4° à l'état de carbonate et de sulfate. Le zinc est un métal solide, d'une couleur blanche bleuâtre, d'une odeur particulière, d'une structure lamelleuse, peu dur; son poids spécifique est de 7,20 s'il a été laminé, et de 6,86 s'il a été simplement fondu; il est ductile; à 130° ou à 150° c., il est malléable; à 200°, il est très-cassant et peut être pulvérisé.

Chauffé dans une cornue de grès, sans le contact de l'air, il fond à 412° c., et cristallise en prismes hexagones si on le laisse refroidir lentement; il se volatilise et bout si on le chauffe jusqu'au rouge blanc; la vapeur qui en résulte se condense en partie dans le col de la cornue, en partie dans le récipient dans lequel on a mis de l'eau. Si le zinc fondu est en contact avec le gaz *oxygène*, et qu'on l'agite, il absorbe ce gaz avec énergie; il y a dégagement de calorique, et il se produit une belle flamme blanche tirant un peu sur le bleu verdâtre, extrêmement éclatante : le zinc passe à l'état de protoxyde blanc. L'*air atmosphérique* agit sur lui de la même manière, mais avec moins d'intensité, comme on peut s'en assurer en faisant fondre ce métal dans un creuset ouvert, et en l'agitant : l'oxyde blanc formé est entraîné par l'air dans l'atmosphère, en raison de sa légèreté; il est évident que dans cette expérience l'azote est mis à nu. L'oxygène et l'air *secs* n'agissent pas sur le zinc à froid; mais s'ils sont *humides*, il y a oxydation; cependant l'action est faible : il passe aussi en partie à l'état de carbonate, à l'air.

L'*hydrogène* et le *bore* n'exercent aucune action sur le zinc. Le *carbone* ne se combine pas avec lui directement; toutefois il existe un carbure de zinc noir et pulvérulent qui brûle avec flamme sur les charbons ardents, et que l'on obtient en chauffant du *cyanure* de zinc; on sait d'ailleurs que le zinc du commerce contient toujours un peu de carbone.

Le *phosphore* ne paraît pas avoir une très-grande tendance à s'unir avec ce métal : cependant on peut opérer cette combinaison en jetant

(1) Le poids de l'équivalent du zinc serait de 414 d'après M. Jacquelain, et de 412,63 d'après M. Favre.

peu à peu du phosphore et une petite quantité de résine sur le zinc fondu ; celle-ci s'oppose à l'oxydation du métal : le *phosphure* qui en résulte est brillant, d'un blanc de plomb, légèrement malléable, presque aussi fusible que le zinc, et répand une odeur alliacée lorsqu'on l'aplatit sous le marteau. Le *soufre* en vapeur peut se combiner avec ce métal incandescent, et donner naissance à un sulfure solide, ZnS, terne, jaune, sans saveur, moins fusible que le métal, décomposable par la chaleur, et qui s'empare de l'oxygène de l'air à une température élevée. On l'obtient en calcinant pendant une heure, à une chaleur blanche, du sulfate de zinc anhydre dans un creuset brasqué, ou bien un mélange de protoxyde de zinc et de soufre sublimé. On prépare le sulfure hydraté de protoxyde en versant du sulfure de potassium dans un sel de zinc. Le sulfure naturel, que l'on trouve principalement en France, dans les départements de l'Isère, du Pas-de-Calais, des Côtes-du-Nord et des Hautes-Pyrénées, et qui porte le nom de *blende*, est jaune, roussâtre, brun ou noir, suivant la quantité d'oxyde de fer qu'il renferme ; il perd le soufre lorsqu'on le soumet à l'action du chalumeau de Brook (Clarke), tandis que le métal s'oxyde et est entraîné dans l'air ; il est formé de sulfure de zinc et de protosulfure de fer en proportions variables suivant les espèces ; en général, on peut dire que la proportion de sulfure de zinc est de 82 à 95 pour 100 de blende ; celle de protosulfure de fer, de 18 à 5 ; on s'en sert pour préparer en grand le *sulfate* de zinc.

Oxysulfure de zinc, ZnO, ZnS. — On peut obtenir ce produit en décomposant le sulfate de zinc par l'hydrogène au rouge naissant (Arfwedson). Il existe dans les environs de Freyberg et à Rosiers, près de Pontgibaud, un oxysulfure, ZnO, 4 ZnS.

L'*iode* se combine facilement avec ce métal réduit en poudre, même à une température peu élevée.

Le zinc dont la température a été élevée absorbe rapidement le *chlore*, le solidifie et le transforme en *chlorure*, ZnCl ; il y a dans cette expérience dégagement de calorique et de lumière ; le chlorure obtenu (beurre de zinc) est blanc, d'une saveur styptique, très-fusible, volatil à une chaleur rouge, et cristallisant alors en aiguilles ; il est très-déliquescent, très-soluble dans l'eau ; l'alcool anhydre le dissout également. On l'obtient cristallisé et hydraté lorsqu'on évapore le *solutum* aqueux et qu'on le laisse refroidir ; quand on concentre, par l'ébullition, cette dissolution, la température s'élève jusqu'à 250° ; alors le chlorure est anhydre, quoique liquide ; on peut ensuite le chauffer jusqu'à 400° sans qu'il donne des vapeurs très-abondantes : on a tiré parti de cette pro-

priété pour former des bains dans lesquels on peut chauffer des corps à une température donnée et assez élevée ; on prépare le chlorure hydraté en traitant le zinc par l'acide chlorhydrique liquide. Il est considéré par les médecins allemands comme antispasmodique ; on l'a aussi employé dans la blennorrhagie, et à l'extérieur comme caustique dans le traitement de certaines affections cancéreuses. Il sert à détruire les punaises ; pour cela on met une dissolution concentrée dans les jointures et les fentes des lits. M. le Dr Sucquet a démontré qu'il était préférable à tout autre corps pour conserver les pièces anatomiques. Si l'on injecte dans l'aorte ou dans toute autre artère d'un cadavre six à neuf litres de ce sel dissous dans l'eau, marquant 38 degrés à l'aréomètre, le corps est parfaitement *embaumé*, tandis que par le procédé Gannal (sels d'alumine) la putréfaction marche avec une rapidité effrayante. (Voyez, dans le rapport fait à l'Académie de médecine, les expériences tentées par les deux procédés.)

Le chlorure et l'oxyde de zinc peuvent s'unir et donner plusieurs composés hydratés d'une composition définie.

Lorsqu'on fait arriver du *brome* en vapeur sur du zinc chauffé jusqu'au rouge, on obtient un bromure incolore, très-déliquescent, soluble dans l'alcool et l'éther, BrZn. L'*azote* n'exerce aucune action sur ce métal. Si l'on fait passer de l'*eau* en vapeur dans un tube de porcelaine rouge contenant du zinc, celui-ci en absorbe l'oxygène, et l'hydrogène est mis à nu ; la décomposition de l'eau commence à être sensible à 100°, lorsque le métal est très-divisé. Le gaz *oxyde de carbone* est sans action sur le zinc. On ignore comment l'*oxyde de phosphore* agit sur lui. Il décompose le *protoxyde d'azote* à une température élevée, et il est probable qu'il opère aussi la décomposition du bioxyde d'azote.

Il est sans action sur l'acide *borique*. Il décompose l'acide *carbonique* à chaud et le ramène à l'état de gaz oxyde de carbone ; lorsqu'on le met en contact avec l'acide *carbonique* dissous dans l'eau, celle-ci est rapidement décomposée; il se dégage du gaz hydrogène, et le métal oxydé se combine avec l'acide. A une température très-élevée, il enlève l'oxygène à l'acide *phosphorique*. L'acide *sulfurique* concentré cède une portion de son oxygène au zinc lorsqu'on *chauffe* le mélange, et se transforme en gaz acide sulfureux, tandis que le métal oxydé passe à l'état de sulfate en se combinant avec l'acide non décomposé : *à froid*, l'action est à peine sensible ; il se dégage lentement quelques bulles de gaz hydrogène, par suite de la décomposition de l'eau, et il se produit un peu de sulfate. Si l'acide sulfurique est très-affaibli par l'eau, celle-ci est rapidement décomposée à froid; il y a dégagement de gaz hydrogène et formation de sulfate de zinc. M. de La Rive s'est assuré que le zinc, dans cette circon-

stance, ne doit son énergie qu'à la présence de certains métaux étrangers : c'est ainsi que le zinc *pur* agit à peine sur l'eau; un alliage de 9 parties de zinc et d'une de fer possède, au contraire, au plus haut degré la propriété de décomposer ce liquide. On ignore comment le gaz acide *sulfureux* agit sur ce métal. L'acide *azotique* est en partie décomposé par le zinc, qui lui enlève une certaine quantité d'oxygène, et met de l'azote, du bioxyde ou du protoxyde d'azote à nu; l'oxyde de zinc formé se combine avec l'acide azotique non décomposé et se transforme en azotate. L'acide *hypoazotique* est également décomposé en partie, et il se forme, à la température ordinaire, de l'*azotite* et de l'azotate de zinc. Le gaz acide *chlorhydrique* sec, chauffé avec ce métal, le fait passer à l'état de *chlorure*, et l'hydrogène est mis à nu; si l'acide chlorhydrique contient de l'eau, il est rapidement décomposé à froid, et il se forme du chlorure de zinc *hydraté*. Le zinc décompose le gaz acide *sulfhydrique*, s'empare du soufre, et l'hydrogène est mis à nu.

L'*ammoniaque* liquide et concentrée exerce sur ce métal une action remarquable, dont on doit les détails à Delassone. A l'aide d'une légère chaleur, et même à froid, l'eau de l'ammoniaque est décomposée, son oxygène se porte sur le métal, l'hydrogène se dégage, et l'oxyde formé se dissout dans l'ammoniaque; cette dissolution évaporée fournit des cristaux d'où l'on peut dégager l'ammoniaque par la chaleur.

Le *carbonate de soude* bouillant dissout lentement le zinc, avec dégagement de gaz hydrogène, et il se forme, au bout de quelques jours de repos, des cristaux octaédriques ou tétraédriques de *carbonate double de soude* et d'*oxyde de zinc* insolubles dans l'eau; d'où il suit que l'eau a été décomposée (Wöhler).

Caractères distinctifs du zinc. 1° Ses propriétés physiques; 2° la manière dont il brûle à l'air; 3° son action sur l'acide sulfurique étendu d'eau qui le transforme en sulfate de protoxyde (voy. *Sels de protoxyde*).

Le zinc est employé à la construction de conduits, de gouttières, de baignoires, de couvertures de toits; on s'en sert aussi pour faire des casseroles et plusieurs autres ustensiles; mais il est imprudent d'en faire usage dans les cuisines, car il est parfaitement prouvé que les dissolutions de sel commun, d'acide acétique, d'acides oxalique et citrique, qui entrent dans la composition de plusieurs aliments, facilitent son oxydation et sa dissolution : or l'ingestion d'une préparation de zinc peut, dans quelques circonstances, être suivie d'accidents fâcheux. Le beurre, fondu dans des vases de zinc, les attaque également, favorise l'oxydation du métal et dissout l'oxyde. On emploie encore le zinc pour la construction de la pile de Volta, pour préparer l'oxyde blanc (fleurs de zinc), le gaz

hydrogène, le laiton, et un alliage d'étain dont on fait usage pour frotter les coussins des machines électriques.

Le procédé de galvanisation du fer consiste dans l'application d'une petite couche de zinc à la surface du fer ; pour cela on frotte le fer bien décapé avec du zinc en fusion, sur lequel on a projeté préalablement un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. Le fer préparé de cette manière peut être impunément soumis, du moins pendant un laps de temps assez long, à l'action simultanée de l'air et de l'humidité ; car l'action galvanique exercée par la réunion des deux métaux tend constamment à détruire l'oxyde qui pourrait se former. Les fers galvanisés sont principalement employés dans la fabrication des objets exposés aux injures du temps, tels que gouttières, tuyaux de cheminées, etc.

Extraction. On introduit dans des tuyaux de terre, fermés par une de leurs extrémités, un mélange de charbon et de *calamine* qui a été préalablement exposée pendant plusieurs mois à l'influence des agents atmosphériques, pour la débarrasser des pyrites et de l'argile avec lesquelles elle se trouve mélangée (1). Ces tuyaux traversent un fourneau, et sont légèrement inclinés, de manière que leur extrémité ouverte est plus élevée que l'autre, et communique avec d'autres tuyaux inclinés dans un sens opposé : c'est en quelque sorte un appareil distillatoire dans lequel la cornue serait représentée par les premiers tuyaux, et le récipient par les autres ; on chauffe fortement ; la calamine se décompose ; le zinc provenant de la décomposition de l'oxyde et du carbonate de zinc par le charbon se sublime, se condense dans les tuyaux extérieurs, d'où on le fait tomber dans un bassin de réception : on le fait fondre, et on le verse dans le commerce ; on fait cette exploitation dans la Belgique (ancien département de l'Ourthe). En le sublimant de nouveau, on le purifie ; mais il est difficile, pour ne pas dire impossible, de le priver entièrement, par ce moyen, de charbon et des autres métaux que contenait la calamine.

M. Jacquelain est parvenu à l'avoir très-pur en faisant passer à travers du zinc en fusion un courant de gaz hydrogène bien sec qui se sature

---

(1) La composition des calamines n'est pas toujours la même : celle de la Vieille-Montagne, dite *ordinaire*, contient 5,4 d'oxyde de zinc, 2 d'acide silicique, 0,6 d'eau, 89 de carbonate de zinc, 3 d'oxyde de fer ; on trouve aussi dans quelques calamines des oxydes de manganèse et de fer, de l'argile, et quelquefois de l'arsenic et de l'étain. Le *silicate anhydre* de la Vieille-Montagne est formé de 63,2 d'oxyde de zinc, de 25,6 d'acide silicique, de 1 d'eau, de 4,8 d'oxyde de fer, et de 3,4 d'argile.

de vapeurs métalliques et les dépose plus loin dans un tube en porcelaine (*Ann. de chim.*, février 1843).

On peut aussi extraire le zinc du sulfure (blende) parfaitement grillé; le produit est alors principalement composé d'oxyde et de sulfate de zinc. On réduit ces deux corps par le charbon, dans des vases distillatoires.

DU PROTOXYDE DE ZINC. ZnO. (FLEURS DE ZINC, POMPHOLIX, NIHIL ALBUM, LANA PHILOSOPHICA.)

On trouve cet oxyde dans la nature; il entre pour beaucoup dans la composition de la calamine et du zinc gahnite. L'oxyde de zinc est blanc, doux au toucher, fixe lorsqu'on le chauffe dans des vaisseaux fermés, décomposable par la pile; il absorbe, à la température ordinaire, l'acide carbonique de l'air; fortement chauffé avec du charbon, il perd son oxygène, et il se forme du gaz oxyde de carbone. Il se combine parfaitement avec les acides, et se dissout à merveille dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, quand il est hydraté. M. Fremy a obtenu du bizincate de potasse cristallisé en longues aiguilles. Il est formé de 80,26 de zinc et de 19,74 d'oxygène. Il doit être regardé comme un excellent antispasmodique; il a été quelquefois utile dans l'épilepsie, où il a été employé seul par quelques praticiens: on peut l'administrer depuis 30 centigrammes par jour, jusqu'à 2 grammes, mêlé avec du sucre, de la gomme ou toute autre poudre, et divisé en plusieurs prises. On le donne quelquefois, associé à la jusquiame noire et à la valériane, pour combattre certaines névralgies faciales rebelles: on fait prendre ordinairement deux pilules par jour, composées de 5 centigrammes d'oxyde de zinc et d'une égale quantité d'extrait de jusquiame et de valériane, et on augmente progressivement la dose. La *tuthie* ou *cadmie* n'est autre chose que le sublimé blanc qui se condense dans les fourneaux où l'on exploite les minerais de zinc; elle est composée de 90 à 94 pour 100 de protoxyde de zinc et de 10 ou 6 parties de protoxyde de fer et de plomb, de laitier et de charbon; elle fait partie de certains collyres fortifiants, du baume vert, de l'opodeldoch, etc.; on compose avec elle et du sucre candi une poudre que l'on souffle dans les yeux pour dissiper les taies: il serait préférable d'employer de l'oxyde de zinc pur.

Mêlé à des huiles siccatives, le protoxyde de zinc remplace la céruse sous le nom de *blanc de zinc*, ainsi que l'a prouvé M. Leclaire; entre autres avantages il présente sur la céruse (carbonate de plomb) ceux de ne pas noircir par les émanations sulfureuses, et de ne pas exposer les

ouvriers à des maladies graves, telles que la colique des peintres, l'anesthésie, l'encéphalopathie saturnines, etc.

Préparation. On précipite, *au sein de l'eau chaude,* le sulfate de zinc pur par du carbonate de potasse ou de soude ; le carbonate de zinc déposé, lavé, desséché et calciné, donne de l'oxyde de zinc pur. Si on le préparait en faisant brûler le zinc au contact de l'air, l'oxyde serait mêlé de zinc (Lefort).

DU PEROXYDE DE ZINC. ZnO^2.

M. Thénard est parvenu à suroxyder l'oxyde de zinc au moyen de l'eau oxygénée mêlée d'acide chlorhydrique (voy. p. 130).

DES SELS DE PROTOXYDE DE ZINC.

Ces sels sont incolores lorsqu'ils sont purs, d'une saveur styptique et amère; leurs dissolutions sont précipitées en *blanc*, 1° par la potasse, la soude ou l'ammoniaque, qui en séparent l'oxyde; celui-ci ne change pas de couleur à l'air, et se redissout dans un excès de l'un ou de l'autre de ces alcalis concentrés; la possibilité de dissoudre le précipité dans l'ammoniaque distingue ces sels de ceux d'alumine; 2° par les monosulfures solubles et par l'acide sulfhydrique, qui en précipitent un sulfure de zinc plus ou moins sulfuré : ce dernier ne les précipiterait pas s'ils étaient très-acides; 3° par le cyanure jaune de potassium et de fer (prussiate); 4° par les carbonates, les phosphates et les borates solubles. Aucun métal ne précipite le zinc de ses dissolutions.

Sulfate neutre (*couperose blanche, vitriol blanc*), $ZnO, SO^3, 7HO$. — Ce sel se trouve dans la nature, mais en petite quantité. Il cristallise en prismes à quatre pans incolores, terminés par des pyramides à quatre faces; d'une saveur âcre, styptique, amère. Il est efflorescent : 100 parties d'eau à 0° dissolvent 43,02 de sel anhydre et 115,22 de sel cristallisé; tandis qu'à 100° elles dissolvent 95,03 du premier, et 653,59 du second. Il éprouve la fusion aqueuse lorsqu'on le chauffe, et il perd 6 équivalents d'eau; à une température plus élevée, il perd l'autre équivalent d'eau, puis il dégage de l'acide sulfurique anhydre, du gaz acide sulfureux et du gaz oxygène, et il reste du sulfate basique de zinc. Celui-ci ne laisse que de l'oxyde de zinc, si on le chauffe au rouge. Quand on fait bouillir le sulfate de zinc avec de l'alcool à 36 degrés, il se déshydrate en partie et donne un sulfate à 5 équivalents d'eau.

On vend dans le commerce du sulfate de zinc en masses d'un blanc

sale, tachées çà et là en brun rougeâtre, qui contient du sulfate de zinc, du sulfate de magnésie, du sulfate de fer, et quelquefois un peu de sulfate de cuivre, de l'alun, et des traces de sulfate de cadmium.

Le sulfate de zinc est employé dans les fabriques d'indiennes. Il a été administré dans les mêmes circonstances que l'oxyde, mais il ne paraît pas être aussi avantageux. Il est employé par quelques praticiens comme émétique, à la dose de 60 à 75 centigrammes dissous dans l'eau distillée ; on s'en sert souvent, et avec succès, dans les dernières périodes des ophthalmies et des leucorrhées : dans le premier cas, on en fait dissoudre 5 ou 10 centigrammes dans 30 grammes d'eau de roses, à laquelle on ajoute huit ou dix gouttes de laudanum de Sydenham, et on fait tomber une ou deux gouttes de *solutum* entre les paupières ; dans le second cas, on l'administre en injection et étendu de beaucoup d'eau, de crainte d'irriter trop fortement la membrane muqueuse. Pris à forte dose, il donne lieu à des symptômes analogues à ceux que déterminent les poisons irritants ; toutefois je ferai observer qu'étant doué à un très-haut degré de la propriété émétique, il ne tarde pas à être vomi, et que, le plus ordinairement, les accidents qu'il a développés cèdent à l'emploi des médicaments adoucissants que l'on fait prendre. Les lésions organiques qu'il occasionne sont en général peu intenses et bornées à quelques portions de l'estomac et des intestins.

Préparation. On le prépare, dans les laboratoires, en suivant le cinquième procédé (voy. p. 317) ; mais comme, dans cet état, il pourrait contenir du fer, on le fait traverser par un courant de chlore pour suroxyder ce dernier métal ; la dissolution est ensuite chauffée avec du carbonate de zinc, qui précipite le sesquioxyde de fer ; on filtre, et on fait évaporer. Pour l'obtenir en grand, on fait griller la *blende* dans un fourneau à réverbère ; le sulfure de zinc, et la petite quantité de sulfures de fer, de cuivre et de plomb qui composent ce minéral passent, en absorbant l'oxygène de l'air, à l'état de *sulfates ;* on les traite par l'eau, qui les dissout tous, excepté le sulfate de plomb ; on laisse déposer celui-ci, on décante la dissolution, et on la fait évaporer jusqu'à ce qu'elle soit assez concentrée pour fournir une masse cristalline semblable au sucre en pain, que l'on livre dans le commerce sous le nom de *vitriol.* Ce vitriol contient, outre le sulfate de zinc, un peu de sulfate de fer et de cuivre, d'alun, etc. ; on le purifie en le dissolvant dans l'eau et en le faisant bouillir avec de l'oxyde de zinc, qui précipite les oxydes de fer et de cuivre.

DU TITANE. Ti. **Équivalent** = 314,7.

Le titane se trouve dans la nature, combiné avec l'oxygène; son oxyde est tantôt uni à la chaux et à l'acide silicique, tantôt à l'oxyde de fer. Les cubes métalliques trouvés dans les scories de plusieurs forges, et que Wollaston regarde comme du titane pur, seraient formés, d'après M. Wöhler, de cyanure et d'azoture de titane, TiC^2Az, $3Ti^3Az$. Le titane est sous forme de paillettes brillantes, d'un gris foncé; il est très-dur, rayant même l'agate, fragile, d'une densité de 5,3, excessivement difficile à fondre, non oxydable à l'air à la température ordinaire. Si on le chauffe au contact de cet agent, il prend feu et passe à l'état d'acide titanique, TiO^2, en brûlant avec un éclat vraiment extraordinaire. Il est oxydable au feu, par le moyen de l'azotate de potasse.

Il existe un composé de *soufre* et de titane, TiS^2, jaune en écailles brillantes comme l'*or mussif,* que l'on obtient en faisant passer de l'acide sulfhydrique saturé de vapeurs de perchlorure de titane à travers un tube de verre chauffé au rouge. On produit un *phosphure* de titane blanc et fragile, en décomposant le phosphate de titane par le charbon. Lorsqu'on chauffe du *chlore* avec du titane, celui-ci s'enflamme, et l'on obtient un *bichlorure* incolore excessivement fumant à l'air, déliquescent, décomposable par une grande quantité d'eau, qui en précipite de l'acide titanique blanc. Sa formule est $TiCl^2$. On peut encore former un *sesquichlorure,* Ti^2Cl^3, en paillettes cristallines d'un violet foncé, en chauffant au rouge de l'hydrogène saturé de vapeurs de bichlorure de titane.

Le titane décompose l'eau à 100°, d'après Wöhler (*Journ. de pharm.*, avril 1850).

Il est facilement attaqué par les acides. L'acide azotique le transforme en acide titanique. L'acide chlorhydrique donne un chlorure incolore, TiCl, que l'ammoniaque précipite en noir.

Préparation. On combine du perchlorure de titane avec du gaz ammoniac sec; il se forme une poudre blanche; on entoure la fiole qui la contient de charbons rouges, et on maintient le courant de gaz ammoniac; il se volatilise beaucoup de sel ammoniac, et le titane reste au fond de la fiole.

DES OXYDES DE TITANE.

Protoxyde, TiO. — Il est solide, noir, pouvant devenir brillant et acquérir une couleur gris de fer par une forte pression, infusible, très-

légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique, et plus soluble dans l'acide sulfurique concentré. Il absorbe l'oxygène de l'air et donne de l'acide titanique, surtout lorsqu'il est à l'état d'*hydrate bleu*. Il décompose l'eau même à froid. On l'obtient en chauffant de l'acide titanique avec du potassium, qui s'empare d'une portion d'oxygène de l'acide pour se transformer en potasse.

Sesquioxyde, Ti^2O^3.—Il est pulvérulent, noir ; mis dans l'eau, il devient *bleu* et finit par se transformer en acide titanique *blanc;* l'eau est décomposée et il se dégage de l'hydrogène. On l'obtient en décomposant l'acide titanique à une haute température par un courant de gaz hydrogène.

Acide titanique, $Ti\ O^2$. — Cet acide se trouve cristallisé dans plusieurs départements de France, à Horcajuela, dans la Vieille-Castille, en Hongrie, en Bavière, en Cornouailles, etc.; il existe toujours dans les terrains primitifs. Le rutile, la brookite et l'anatase, sont essentiellement composés de cet acide, souillé par un peu d'oxyde de fer. Sa couleur varie extraordinairement, suivant les matières avec lesquelles il est combiné : lorsqu'il a été séparé de ces différentes substances et convenablement préparé dans les laboratoires, il est blanc, très-difficile à fondre ; il rougit l'infusum de tournesol. Il est soluble dans les alcalis ; ces dissolutions, évaporées, donnent des *titanates,* dont on peut séparer une partie de l'alcali par des lavages répétés. S'il a été fortement calciné, il forme des composés insolubles avec les acides arsénique, phosphorique, oxalique ou tartrique ; mais il se dissout dans l'acide sulfurique concentré bouillant. Au contraire, s'il a été précipité par l'ammoniaque à l'état d'hydrate, il est complétement soluble dans les acides.

Préparation. On fait fondre le *rutile* (acide titanique contenant 1 ou 2 centièmes de sesquioxyde de fer et de l'étain) avec son poids de chlorure de baryum dans un creuset brasqué à la température d'un essai de fer ; on dissout l'excès de chlorure de baryum dans l'eau et l'on traite le résidu par l'acide sulfurique qui dissout l'acide titanique ; on fait passer un courant de gaz acide sulfhydrique dans la liqueur pour précipiter l'étain ; la liqueur filtrée, traitée par l'ammoniaque, laisse déposer de l'acide titanique coloré par du sulfure de fer ; on abandonne la liqueur au repos ; on décante et on verse sur le précipité de l'acide sulfureux qui dissout le sulfure de fer, après l'avoir fait passer à l'état d'hyposulfite, et laisse l'acide titanique *blanc.*

DES SELS DE PROTOXYDE DE TITANE.

Ils sont acides ou basiques ; les premiers sont seuls solubles, de couleur rouge, et précipitent en bleu par les carbonates alcalins ; exposé à l'air humide, ce précipité acquiert une couleur cannelle ; mis dans l'eau, il passe au vert. Les sels basiques sont noirs ou bleus.

DES SELS COMPOSÉS D'ACIDE TITANIQUE ET D'UN AUTRE ACIDE.

Ces composés de titane sont en général incolores, d'une saveur acide et peu solubles dans l'eau ; leurs dissolutions précipitent en blanc par les carbonates de potasse et de soude et par l'oxalate d'ammoniaque, en brun rougeâtre sanguin par l'*infusum* de noix de galle et par le cyanure jaune de potassium et de fer : ce dernier réactif les précipite au contraire en vert-gazon brunâtre s'ils contiennent du fer, et le précipité passe, par l'addition d'un peu de potasse, au pourpre, puis au bleu ; enfin il devient blanc. Une lame d'étain ou de zinc plongée dans une de ces dissolutions fait prendre au liquide qui l'entoure une belle couleur violette ou bleue, et y forme un précipité bleu d'hydrate de protoxyde. Ces composés sont peu stables ; ils sont rarement transparents, et si on les étend d'eau, ils laissent déposer l'acide titanique à la chaleur de l'ébullition.

DES TITANATES.

Les titanates neutres de potasse et de soude sont insolubles dans l'eau et solubles dans l'acide chlorhydrique ; ce *solutum* est décomposé par l'ammoniaque, qui précipite du titanate acide d'ammoniaque, lequel étant chauffé laisse de l'acide titanique. L'eau bouillante les transforme en titanates acides et en titanates basiques. On les obtient en faisant fondre dans un creuset l'acide titanique avec 2 parties d'alcali, et en séparant l'excès d'alcali par l'eau froide.

DE L'URANE. U. Équivalent = 750.

L'urane ne se trouve dans la nature qu'à l'état de protoxyde et de phosphate ; il fait partie de la mine connue sous le nom de *pechblende*.

D'après les recherches de M. Péligot, le corps connu pendant si longtemps sous le nom d'urane n'est qu'un oxyde d'un métal qu'il nomme

uranium. Il est sous forme de poudre noire; souvent aussi on le trouve le long des creusets où il a été préparé, avec un aspect brillant argentin. Il est extrêmement combustible; au-dessus de 200° il se change en oxyde vert. Il est attaquable par les acides dilués, avec lesquels il donne des sels de couleur verte en dégageant du gaz hydrogène. L'uranium peut se combiner avec les corps simples non métalliques.

M. Péligot extrait l'uranium en traitant le chlorure de ce métal par le potassium, comme pour l'aluminium.

Les minerais qui contiennent l'urane sont employés à la coloration des verres en jaune; l'urane peut seul jusqu'à présent offrir cette teinte avec tous les effets de polychroïsme que ce métal présente.

Protoxyde (*urane* d'autrefois), UO. — Il est pulvérulent, brun, très-pyrophorique. A une chaleur rouge sombre, l'air le fait passer d'abord à l'état d'un oxyde intermédiaire couleur d'olive foncé, UO, U^2O^3, puis à l'état d'oxyde *noir*, $2UO, U^2O^3$. Il est soluble dans les acides, avec lesquels il donne des sels de protoxyde mélangé de sels de sesquioxyde. On l'obtient en décomposant l'oxalate de sesquioxyde d'uranium par l'hydrogène à une chaleur rouge.

Sesquioxyde, U^2O^3. *Hydraté*, $U^2O^3, 2HO$. — Il est jaune, insoluble dans l'eau, et très-soluble dans les acides; à 300° il devient anhydre; chauffé plus fortement il donne de l'oxygène et un oxyde vert intermédiaire. On l'obtient en laissant à l'air le précipité brun violacé qui se produit lorsqu'on expose à la lumière solaire une dissolution d'oxalate jaune d'uranium. M. Malagutti prépare l'hydrate, $U^2O^3, 2HO$, en traitant par l'alcool absolu l'azotate de sesquioxyde d'uranium.

Oxydes intermédiaires. — *Oxyde vert*, UO, U^2O^3. On le prépare en chauffant à l'air l'uranium ou le protoxyde. *Oxyde noir*, $2UO, U^2O^3$. On l'obtient en chauffant plus fortement, à l'air, le protoxyde.

DES SELS DE PROTOXYDE D'URANE.

Ils sont d'un vert intense, difficilement cristallisables et d'une saveur astringente; l'air les fait passer à l'état de sels de sesquioxyde; les alcalis en précipitent le protoxyde hydraté noirâtre qui passe, à l'air, à l'état de sesqui oxyde jaune; ils précipitent en noir par les sulfures, en brun chocolat par l'infusion de noix de galle, en rouge de sang par le cyanure jaune de potassium et de fer. L'acide sulfhydrique ne les trouble pas. Les réactifs oxydants les transforment en sels de sesquioxyde.

DES SELS FORMÉS PAR LE SESQUIOXYDE D'URANE.

Les sels de sesquioxyde d'urane ont une saveur astringente, forte, sans mélange de saveur métallique. Ils sont tous colorés en jaune ou en blanc jaunâtre. La potasse caustique précipite l'oxyde jaune de ceux qui sont solubles dans l'eau. Les carbonates de potasse et de soude y font naître un précipité jaune-citron : ces précipités se dissolvent dans un excès de carbonate. Les sulfures y produisent un dépôt jaune brun qui est du sulfure d'urane. L'acide sulfhydrique ne les trouble pas. Le cyanure jaune de potassium et de fer y forme un précipité rouge brunâtre, et l'infusion de noix de galle un précipité chocolat. Tous ces sels sont sans usages.

DES MÉTAUX DE LA TROISIÈME CLASSE.

Ces métaux, au nombre de six, le fer, le cadmium, le cobalt, le nickel, le chrome et le vanadium, absorbent le gaz oxygène à la température la plus élevée, et donnent des oxydes irréductibles par la chaleur seule; ils ne décomposent l'eau qu'à une chaleur rouge; toutefois ils peuvent décomposer ce liquide à froid sous l'influence des acides un peu énergiques.

DU FER. Fe. **Équivalent** = 350 (ou 28 fois celui de l'hydrogène).

Ce métal se trouve dans la nature, 1° à l'état natif, dans des filons, auprès de Grenoble, à Kamsdorf en Saxe, en Amérique, suivant Proust; ou bien en masses considérables : il en existe une à *Olumpa,* lieu de l'Amérique méridionale, dont le poids s'élève à 1500 myriagrammes; d'autres ont été trouvées en Sibérie, à Aken, près de Magdebourg, en Bohême; et, suivant M. de Humboldt, au Pérou, au Mexique, à Colombie; 2° combiné avec diverses proportions d'oxygène, constituant des oxydes anhydres ou hydratés, ou avec des corps simples, tels que le soufre, l'arsenic et quelques autres métaux; 3° enfin, avec l'oxygène et un acide, ce qui donne lieu à des sels ferrugineux.

Le fer gris du commerce contient toujours des traces de carbone, de silicium et quelquefois de phosphore. Il est d'un gris bleuâtre, d'une structure granuleuse, un peu lamelleuse, malléable et surtout ductile :

on sait qu'il a été réduit en fils assez minces pour pouvoir en faire des perruques : sa ténacité est extrême : on ne peut rompre un fil de fer de 2 millimètres de diamètre qu'en lui faisant supporter un poids de 242,659 kilogrammes ; il est très-dur, et répand une odeur sensible lorsqu'on le frotte ; il jouit, à un très-haut degré, de la propriété magnétique, en sorte qu'on l'emploie pour faire les aimants artificiels (1) : il ne partage cette propriété qu'avec le nickel et le cobalt, qui la possèdent à un degré beaucoup plus faible ; son poids spécifique est de 7,7 et de 7,9, s'il a été martelé.

Le fer pur obtenu en réduisant au rouge vif un de ses oxydes purs par l'hydrogène sec est d'un *blanc d'argent ;* il est, au contraire, en poudre noire très-poreuse et *pyrophorique,* si la réduction a été opérée à l'aide d'une lampe à alcool (Magnus).

Le fer exige pour se fondre la température la plus élevée que l'on puisse produire dans un fourneau à vent ; il semble pouvoir cristalliser en cubes et en octaèdres ; du moins, d'après Wöhler, on l'aurait obtenu sous la première de ces formes, à l'ouverture des hauts-fourneaux qui servent à extraire le fer ; et sous la seconde, dans le coulage de grandes masses de fonte. M. Péligot l'a obtenu en très-beaux cristaux *cubiques* en réduisant le protochlorure de fer par l'hydrogène à une température élevée. Il se ramollit bien au-dessous de son point de fusion ; dans cet état on peut lui donner toutes les formes qu'exige l'industrie, et il peut se souder à lui-même sans l'intermédiaire d'un autre métal. S'il est en contact avec le gaz *oxygène* à la chaleur blanche, il brûle vivement, en lançant de tous côtés des étincelles brillantes. D'Arcet a fait voir qu'il en était de même avec l'*air atmosphérique,* si l'on présentait une barre de fer, chauffée au rouge blanc, au vent d'un fort soufflet de forge : dans l'un et l'autre cas, le fer s'oxyde, augmente de poids, donne lieu à un grand dégagement de calorique et de lumière, et passe successivement à l'état de *protoxyde* et de *sesquioxyde,* si toutefois la température n'est pas rouge blanc, car alors il se formerait un composé de protoxyde et de sesquioxyde. Les battitures qui se détachent du fer que l'on a fait rougir pendant quarante-huit heures, et que l'on bat après, ne sont point homogènes, d'après Mosander ; la première couche contient d'autant plus de sesquioxyde de fer, que l'on approche davantage de sa surface extérieure ; mais la seconde couche est homogène, et peut être con-

(1) Les aimants naturels sont principalement formés d'un équivalent de protoxyde et d'un équivalent de sesquioxyde, Fe^3O^4, ou bien FeO, Fe^2O^3.

sidérée comme formée par la réunion de six équivalents de protoxyde de fer avec un équivalent de sesquioxyde; d'où il suit qu'en raison de la température et de la surface chauffée on peut faire varier la composition de cet oxyde. Quoi qu'il en soit, si on continue à faire rougir pendant quelque temps ces battitures avec le contact de l'air, on les transforme en *sesquioxyde* (*safran de mars astringent*). A la *température* ordinaire, le gaz oxygène et l'air *sec* ne l'altèrent pas; ils l'oxydent s'ils sont *humides;* ainsi l'air froid le transforme en *safran de mars apéritif,* composé, d'après Soubeiran, d'hydrate de sesquioxyde à trois équivalents d'eau, mélangé à des quantités variables et accidentelles de carbonate sesquibasique, et quelquefois de carbonate neutre de protoxyde de fer; il se produit en outre un peu d'*ammoniaque;* d'où il faut conclure que la vapeur aqueuse de l'atmosphère a également été décomposée, que son oxygène a oxydé le métal, tandis que l'hydrogène s'est combiné avec l'azote de l'air, pour former de l'ammoniaque (Austin, Chevallier (1).

L'action du gaz *hydrogène* sur le fer n'est pas encore bien connue, malgré les travaux de Dupasquier, qui admet l'existence d'un hydrogène *ferré.* On ignore quel est le résultat de l'action directe du *bore* sur lui; mais il existe un borure de fer, FeBo, que l'on obtient en chauffant fortement, dans un tube de porcelaine, du borate de fer, et en le faisant traverser par un courant de gaz hydrogène. Ce borure est d'un blanc argentin brillant, et inaltérable à l'air froid.

Le *carbone* et le fer peuvent s'unir en diverses proportions et donner naissance à plusieurs carbures, tels que l'acier, la fonte, etc. L'*acier* est constamment un produit de l'art; on en distingue quatre espèces, savoir:

1° L'*acier d'Allemagne,* qui n'est que l'acier *naturel* obtenu en laissant pendant plusieurs heures la fonte manganésée en fusion sous l'influence d'un courant d'air qui en brûle l'excès de carbone. Il est d'une qualité inférieure aux deux autres, car il contient souvent du fer mélangé qui le rend plus mou, mais aussi plus facile à forger. Il est principalement employé à la confection des instruments aratoires.

---

(1) Ce fait est d'autant plus important pour la médecine légale, que les gens de l'art sont souvent appelés pour décider si les taches rougeâtres que l'on observe sur les instruments tranchants, sont formées par du sang : or, il est évident, d'après ce qui vient d'être dit, qu'il est impossible de reconnaître, par la simple action de la chaleur, et par cela seul qu'il se dégage de l'ammoniaque, si les taches sont produites par du sang ou par de la rouille.

2° L'*acier de cémentation*, que l'on prépare en chauffant, dans des caisses en tôle ou en brique, des barres de fer doux enveloppées d'un mélange de poudre de charbon de bois, de suie, pour qu'elles ne se touchent pas, et auxquels on ajoute quelquefois de la cendre de bois et du sel marin, et qui porte le nom de *cément;* le fer, ainsi chauffé pendant cinq ou six jours, se combine avec une portion du charbon, et constitue l'acier, qui, en raison des boursouflures qui couvrent sa surface, porte aussi le nom d'acier *poule*. Il est de bonne qualité.

3° L'*acier fondu* est le plus homogène de tous et le meilleur pour la fabrication des instruments tranchants. On le prépare en fondant des morceaux des aciers précédents dans des creusets de terre très-réfractaire, après les avoir recouverts d'une couche de charbon et de verre pilé; il se forme des scories que l'on enlève, et lorsque cet acier a été maintenu en fusion pendant quelque temps, on le coule sous forme de lingots. Il est très-dur et peut prendre un beau poli. Il se trempe souvent par la seule action de l'air.

4° L'*acier damassé,* enfin, n'est que l'un des précédents, maintenu longtemps en fusion avec un excès de carbone, de manière qu'il en dissout une plus grande quantité, qui paraît cristalliser et produit des dessins que l'on met à nu, en lavant la surface des instruments fabriqués avec cet acier, à l'aide d'une eau légèrement acidulée. D'après Anocoff, le meilleur procédé pour obtenir l'acier damassé consiste à fondre dans un creuset réfractaire 5 kil. de fer très-pur avec $1/_{12}$ de graphite, $1/_{32}$ de battitures de fer et $1/_{24}$ de *dolomie* servant de flux. On damasse le produit avec du sulfate de fer mélangé de sulfate d'alumine; ainsi damassé, il est beaucoup plus dur que le meilleur acier fondu.

Ces aciers sont presque entièrement formés par du fer, car ils ne contiennent que depuis 1 millième jusqu'à 10 millièmes de leur poids de charbon; les meilleurs sont ceux dans la composition desquels il n'entre que 7 à 8 millièmes de charbon. Ils contiennent, en outre, des traces de silicium et de phosphore. L'acier anglais est formé de 0,62 de carbone, de 0,03 de silicium, de 0,03 de phosphore, et de 99,32 de fer. L'acier français de première qualité renferme 0,65 de carbone, 0,04 de silicium, 0,07 de phosphore, et 99,24 de fer. L'acier peut contenir, en outre, des petites quantités de manganèse, d'aluminium et des traces d'arsenic.

L'acier est brillant, sonore, susceptible d'être poli, insipide, inodore, très-malléable, très-ductile, d'une structure granuleuse, un peu moins pesant et plus dur que le fer. Si, après l'avoir fortement chauffé, on le refroidit subitement en le plongeant dans l'eau froide, dans du mercure, dans des acides, dans des huiles, etc., il acquiert de l'é-

lasticité, de la dureté, et devient cassant; il perd par conséquent sa ductilité et sa malléabilité; son tissu est plus serré et plus fin : on désigne cette opération sous le nom de *trempe*. L'acier trempé peut être *détrempé* et reprendre ses propriétés primitives si on le fait rougir et qu'on le laisse refroidir lentement.

La *fonte* contient du carbone, du silicium et quelquefois un peu de manganèse; elle renferme aussi des traces d'aluminium, de calcium, de cuivre, de phosphore et de soufre (voy. *Extraction du cuivre*). D'après M. Broméis, on trouve dans 100 parties de fonte *grise* 0,930 de carbone chimiquement combiné et 2,340 de carbone à l'état de mélange, et dans la fonte *blanche* ordinaire, 1,514 de carbone combiné et 1,040 de carbone à l'état de mélange. M. Svanberg dit avoir analysé des fontes de l'Amérique septentrionale qui contenaient depuis 2,8913 jusqu'à 6,4797 de carbone pour 100.

Il existe encore d'autres *carbures* de fer pulvérulents, noirs, très-combustibles (tricarbure, quadricarbure, etc.), que l'on obtient soit en distillant le bleu de Prusse, ou un mélange de cyanure de fer et de cyanhydrate d'ammoniaque, ou des sels de fer composés d'un acide végétal. Ces carbures sont inusités. Celui qui résulte de la calcination du cyanoferrure de potassium est le seul qui soit à proportions définies, FeC^2.

La *plombagine,* ou la mine à crayon, considérée pendant longtemps comme un percarbure de fer, n'est que du charbon dans un état particulier.

Le *phosphore* en vapeur peut s'unir directement avec le fer; toutefois on obtient ce phosphure, Fe^4Ph, de préférence, en chauffant au feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange de phosphate de fer et de charbon. Il est d'un gris bleuâtre, brillant, cassant, plus fusible que le fer, pouvant cristalliser en prismes rhomboïdaux : il n'a point d'usages. Ce phosphure est si fragile, que lorsque le fer en contient quelques millièmes, il devient lui-même très-cassant.

On peut combiner le *soufre* avec le fer par l'action de la chaleur; on connaît un assez grand nombre de sulfures qui ne sont pas tous le résultat de l'action directe du soufre sur le métal. — *Protosulfure,* FeS. Il existe quelquefois dans la nature; on l'obtient pur en décomposant à une température élevée le sulfate de protoxyde de fer par le charbon, ou bien en chauffant en vases clos un mélange de soufre et de lames de fer minces, et en volatilisant l'excès de soufre; si on veut l'avoir hydraté, on verse du monosulfure de potassium dans un *solutum* de sulfate de protoxyde de fer neutre. Il est solide, brillant, *non magnétique,* et d'une

couleur jaunâtre quand il est en poudre; par le contact simultané de l'air et de l'humidité, il se transforme en sulfate de protoxyde de fer. Le protosulfure que l'on prépare dans les laboratoires, en projetant dans un creuset rouge et par portions un mélange de soufre et de limaille de fer, contient souvent du sesquisulfure; c'est lui que l'on emploie à la préparation du gaz acide sulfhydrique. Le protosulfure de fer *hydraté* qui se forme lorsqu'on fait une pâte avec un peu d'eau, 60 parties de limaille de fer et 40 de soufre, et en la chauffant *légèrement* dans un ballon, constitue le *volcan de Lémery;* il suffit d'exposer à l'air ce produit, même refroidi, pour qu'il s'échauffe beaucoup et devienne incandescent en se transformant en sulfate, surtout lorsqu'on l'étale en couches minces. Le protosulfure, préparé avec du sulfate de protoxyde et du sulfhydrate d'ammoniaque, est un bon contre-poison du sublimé corrosif, s'il a été bien lavé et s'il est administré immédiatement ou très-peu de temps après l'empoisonnement (Mialhe). — *Sesquisulfure,* Fe^2S^3. Il existe dans la pyrite de *cuivre*. On l'obtient en faisant passer du gaz acide sulfhydrique sur du sesquioxyde de fer hydraté artificiel, bien sec, à la température de 100°, et à l'abri du contact de l'air. Il est gris jaunâtre, non magnétique, mais il devient attirable à l'aimant lorsqu'on le chauffe et qu'il perd $^2/_9$ de soufre. — *Bisulfure,* FeS^2. Il est très-abondant dans la nature, et connu en minéralogie sous les noms de *pyrite jaune, martiale blanche,* etc. On l'obtient en faisant passer du gaz acide sulfhydrique sur du sesquioxyde de fer à une température qui est entre 100° et la chaleur rouge. Il est jaune ou d'un blanc jaunâtre, brillant, *non magnétique;* si on le chauffe, il se transforme en un sulfure attirable à l'aimant, parce qu'il perd du soufre; il est inaltérable à l'air sec à froid; au rouge naissant, cet agent le change en gaz acide sulfureux et en sulfate; si la température est plus élevée, on obtient du gaz sulfureux et du sesquioxyde de fer. On l'emploie à l'extraction du soufre et à la fabrication de l'acide sulfurique. La *pyrite magnétique* naturelle est composée d'*un équivalent* de bisulfure et de *six équivalents* de protosulfure. Le *persulfure* de fer, FeS^3, résulte de l'action du gaz acide sulfhydrique sur du ferrate de potasse alcalin; il est sans importance. Il existe encore deux sous-sulfures de fer, Fe^8S et Fe^2S, qui n'ont point d'usages.

L'*iode* agit sur le fer comme sur le zinc. Le protiodure de fer, FeI, est en plaques plus ou moins épaisses, d'un vert tirant sur le brun, d'une saveur d'encre, très-déliquescentes et très-solubles dans l'eau, à laquelle il communique une couleur verte; ce *solutum* évaporé fournit des cristaux lamelleux, FeI, 4 HO. On l'obtient en mettant de l'eau sur de la limaille

de fer et de l'iode ; la dissolution concentrée est évaporée dans une capsule de porcelaine, dans le fond de laquelle on met une certaine quantité de grosse limaille de fer bien décapée, ou mieux encore de la tournure ou du fil de fer très-fin. Lorsque la liqueur est assez concentrée pour qu'elle se fige instantanément en déposant une petite quantité sur un corps froid, on la décante et on la coule sur une plaque de verre ou de porcelaine, et on l'introduit immédiatement dans de petits flacons bouchés à l'émeri, bien secs et privés, autant que possible, d'air au moyen de la chaleur ; malgré cette précaution, le protiodure ne tarde pas à être altéré (Mialhe). On l'emploie aujourd'hui en médecine sous forme de pilules ; mais il faut avoir soin de le préparer bien neutre. Pour conserver indéfiniment les pilules d'iodure de fer, on roule celles-ci dans de la poudre de métal, afin d'empêcher leur oxydation pendant qu'on les prépare, puis on les enduit d'une sorte de vernis fait avec une dissolution éthérée de baume de Tolu, privée d'acide benzoïque par une digestion préalable dans l'eau. Ce procédé est fondé sur la grande volatilité de l'éther et la non-solubilité dans ce véhicule de la substance que l'on veut protéger (Blancard, séance de l'Académie de médecine du 14 août 1850).

Le *sesquiodure,* Fe^2I^3, est liquide, rouge jaunâtre, soluble dans l'eau ; on l'obtient en faisant agir l'acide iodhydrique sur le sesquioxyde de fer hydraté.

Avec le *chlore,* le fer donne un proto et un sesquichlorure. Le *protochlorure anhydre,* FeCl, est jaunâtre, volatil, absorbant rapidement l'oxygène de l'air, qui le transforme en bichlorure jaune et en sesquioxyde de fer de couleur d'ocre rouge, lequel se précipite. Il est décomposé par l'hydrogène à une température élevée ; il se forme de l'acide chlorhydrique, et il reste du *fer pur* cristallisé. Le protochlorure *hydraté,* FeCl, 6 HO, est en cristaux verdâtres, qui dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique. On obtient le protochlorure *anhydre* en chauffant du fer dans un courant de gaz acide chlorhydrique, et celui qui est hydraté, en dissolvant le métal dans le même acide liquide. Dans l'une et l'autre de ces opérations, l'acide chlorhydrique est décomposé, l'hydrogène se dégage, tandis que le chlore est absorbé par le fer.

Le *sesquichlorure anhydre,* Fe^2Cl^3, est le résultat de l'action du chlore sec et en excès sur du fer à une température qui ne dépasse pas 100°, et dans un air parfaitement sec (Gobley, *Journ. de pharm.,* avril 1844). Il est rouge foncé, inodore, déliquescent, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; il se conserve longtemps sans se décomposer.

Quand il est hydraté, il a pour formule $Fe^2Cl^3,5HO$. Lorsqu'on le chauffe avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il donne un sublimé jaunâtre connu sous le nom de *fleurs martiales*.

$$\underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}}, \underbrace{HCl}_{\text{A. chlorhydrique.}}, \underbrace{Fe^2Cl^3}_{\text{Sesquichlorure.}}, 2HO$$

Le *brome* s'unit aussi en deux proportions avec le fer.

L'*azote* peut se combiner avec le fer rouge lorsqu'on expose celui-ci à un courant de ce gaz ; en effet, le métal augmente de poids, et il se dégage de l'azote quand on le dissout dans les acides (Despretz). Lorsqu'on fait agir à la fois l'air et l'eau sur le fer, celle-ci se décompose, et il se forme de l'oxyde de fer et de l'ammoniaque (Austin).

Le fer pur, tenu sous l'*eau* privée d'air, n'éprouve aucune altération : si l'eau contient de l'air, il se forme de l'hydrate de sesquioxyde d'un rouge brun, qui conserve sa couleur s'il est isolé du fer, mais qui devient d'un vert brunâtre s'il reste adhérent à sa surface : on explique ce dernier fait en admettant que, par le contact du fer et du sesquioxyde, il se forme un élément de la pile voltaïque : alors l'eau est décomposée par l'électricité, et il en résulte de l'hydrogène qui ramène à un degré inférieur l'oxyde rouge formé par l'action de l'air ; il est évident, d'après cela, que l'hydrogène obtenu par Lavoisier, en mettant du fer avec de l'eau sur le mercure, doit son origine au contact des deux métaux hétérogènes. La préparation de l'*éthiops martial* repose sur ce qui vient d'être dit : en effet, lorsqu'on humecte et que l'on remue de temps en temps de la limaille de fer bien décapée et exposée à l'air, le fer est d'abord oxydé par l'air, avec une légère élévation de température ; bientôt l'eau se décompose par l'effet électrique indiqué, et il se dégage de l'hydrogène ; le produit résultant de cette action constitue l'*éthiops martial* qui paraît être composé de sesquioxyde et de protoxyde de fer (1). M. Desfosses, de Besançon, a fait voir que la préparation de l'*éthiops* par le concours du fer, de l'air et de l'eau, peut être singulièrement abrégée par l'adjonction de divers acides et de sels qui hâtent l'oxydation : ainsi

(1) La production de ces oxydations locales et tuberculeuses brunes-verdâtres, que l'on a signalées dans ces derniers temps, çà et là dans les tubes d'une conduite en fonte que traversait l'eau, et qui finissaient par obstruer le passage de ce liquide, tient également à la même cause ; ces exubérances sont en effet composées de protoxyde et de sesquioxyde de fer, et paraissent se former surtout lorsque les eaux sont très-légèrement salées et à faible réaction alcaline (Payen, 1833).

il a obtenu ce corps en trois heures en mélangeant 150 grammes de limaille de fer, 20 grammes d'eau, 10 d'acide chlorhydrique et 2 d'acide azotique (*Journ. de pharm.*, août 1849).

Lorsqu'on laisse le fer et l'eau en contact avec l'air, à la température ordinaire, l'oxyde formé se dissout dans l'acide carbonique, surtout si on renouvelle l'air, en sorte que l'eau tient réellement du carbonate de protoxyde de fer en dissolution. L'eau *ferrugineuse* ou *chalybée* se prépare, en effet, en faisant digérer de vieux clous dans ce liquide exposé à l'air. Si au lieu d'agir ainsi, on fait passer de la *vapeur d'eau* à travers du fer chauffé jusqu'au rouge obscur dans un tube de porcelaine, il se forme sur-le-champ une très-grande quantité d'oxyde noir, Fe^3O^4, ou bien FeO, Fe^2O^3 (voy. p. 493); la décomposition s'opère, comme l'a prouvé Gay-Lussac, depuis le rouge obscur jusqu'au rouge blanc, et en proportion croissante avec la température. Cet oxyde peut être obtenu en rhomboèdres qui ressemblent aux cristaux de l'île d'Elbe, si, comme l'a fait M. Haldat, on emploie un petit faisceau formé de fils de fer de 2 ou 3 millimètres de diamètre, aplati sous le marteau, lié aux deux extrémités et au milieu, et fixé par un bout à un fil du même métal conduit hors du tube pour en retirer le faisceau : c'est sur la surface de ces lames que l'on voit les cristaux.

Le *fer* se dissout en partie dans la dissolution aqueuse de cyanogène : en effet, la liqueur acquiert une belle couleur pourpre par l'addition de l'infusion de noix de galle; il se produit en même temps du bleu de Prusse insoluble, qui reste mêlé avec le fer non dissous (Vauquelin) : dans cette expérience, l'eau et une partie du cyanogène sont décomposées, et il se forme de l'acide carbonique, un autre acide oxygéné, qui est probablement de l'acide cyanique, de l'ammoniaque, et un composé de cyanogène et de fer (bleu de Prusse). Je parlerai des cyanures de fer après avoir fait l'histoire des sels de ce métal.

On ignore quelle est l'action des oxydes de *carbone* et de *phosphore* sur le fer. Ce métal décompose le *protoxyde d'azote* à une température élevée : il agit probablement de même sur le gaz *bioxyde d'azote*.

Il n'altère point l'acide *borique*. Il transforme, au contraire, le gaz acide *carbonique* en gaz oxyde de carbone, et passe à l'état d'oxyde de fer, pourvu que la température soit assez élevée ; l'eau saturée de ce gaz dissout peu à peu la limaille de fer, et la fait passer à l'état de carbonate ; le métal s'oxyde aux dépens du liquide. Il opère la décomposition de l'acide *phosphorique* à une température rouge. Il agit sur l'acide *sulfurique* comme le zinc (voy. *Zinc*), et passe à l'état de sulfate de protoxyde. L'acide *chlorique* attaque le fer, le dissout sans dégagement de gaz, et produit une chaleur très-

sensible; suivant Vauquelin, l'oxygène de cet acide oxyde le métal, et il se forme un composé de chlore et de sesquioxyde de fer.

L'acide *azotique* très-concentré n'a pas d'action sur le fer à froid, et agit à peine à la température de l'ébullition; étendu d'un peu d'eau, il se décompose en partie, cède une portion de son oxygène au fer, et il se dégage de l'azote, du protoxyde ou du bioxyde d'azote; le fer passe à l'état de sesquioxyde rouge, qui se précipite en grande partie sous forme de flocons, et qui se dissout en partie dans l'acide non décomposé; il se produit en outre de l'azotate d'ammoniaque, par l'union de l'azote mis en liberté et de l'hydrogène d'une petite partie d'eau qui a été décomposée. Si l'acide azotique est excessivement faible, s'il ne marque, par exemple, que 5 degrés à l'aréomètre, il se forme un sel composé d'azotate de protoxyde et de sesquioxyde. L'acide *hypoazotique* agit aussi avec beaucoup d'énergie sur le fer. Les acides *chlorhydrique* et *sulfhydrique* exercent sur lui la même action que sur le zinc.

Les usages de ce métal précieux sont innombrables et généralement connus.

Caractères distinctifs du fer. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le gaz oxygène à une température élevée; 3° l'acide sulfurique affaibli le transforme, à froid, en sulfate de protoxyde (voy. *Sels de protoxyde*) avec dégagement de gaz hydrogène.

Extraction. On peut extraire ce métal d'une assez grande variété de minerais et par plusieurs procédés différents; cependant toutes ces méthodes se résument dans l'action qu'exerce le charbon sur un oxyde de fer porté à une température élevée. D'abord ces minerais sont soumis à des opérations mécaniques qui ont pour but soit de les débarrasser par des lavages des matières terreuses qui les souillent, soit de volatiliser certains principes par l'action de la chaleur, ou de les désagréger. Ainsi préparés, les minerais sont placés dans un four formé par deux cônes en briques réfractaires, réunis base à base, auquel on donne le nom de haut-fourneau, et dans lequel ils sont réduits. Pour cela, on chauffe d'abord le fourneau, et lorsque sa température est suffisamment élevée, on projette de temps à autre, par la partie supérieure appelée *gueulard,* un mélange de charbon et de minerai, afin de maintenir le fourneau toujours plein. A cette température, activée par le vent de bons soufflets, le charbon s'empare de l'oxygène de l'oxyde de fer, et donne naissance à de l'oxyde de carbone et à de l'acide carbonique qui se dégagent, tandis que le fer ramené à l'état métallique fond, se combine avec une certaine quantité de charbon, et constitue la *fonte.* A cet état, elle se rend dans la partie inférieure du fourneau appelé creuset, et à la paroi duquel il

existe une ouverture, bouchée seulement avec de l'argile, que l'on ouvre aussitôt que la quantité de fonte est assez considérable pour la conduire dans des sillons formés de sable où elle se refroidit. Ainsi moulée, elle porte le nom de *gueuse*.

Il est des minerais qui sont mélangés d'une grande quantité d'acide silicique, lequel, en se combinant avec une portion de fer, forme un silicate qui, par son abondance, cause une perte considérable. On évite cet inconvénient en ajoutant du carbonate de chaux auquel on donne le nom de *castine*, et qui forme un silicate à base de chaux et non de fer. Si, au contraire, le minerai contenait beaucoup de chaux, il serait difficilement réductible; il faudrait alors y ajouter une quantité proportionnelle d'argile, portant le nom d'*erbue*, qui, par l'acide silicique qu'elle renferme, formerait du silicate de chaux ne pouvant plus nuire à l'opération.

Tous ces silicates, plus légers que la fonte, se réunissent à la partie supérieure du bain de fonte, et constituent les scories vitreuses que l'on désigne sous le nom de *laitier*.

La fonte obtenue de cette opération, pour être réduite à l'état de fer, est coupée en morceaux appelés *loupes*, que l'on porte au rouge dans un four, sous l'influence d'un courant d'air, afin de brûler la plus grande partie du carbone qu'elle renferme. Cette opération porte le nom de *pudlage*. On soumet enfin ces loupes à l'action d'un très-fort marteau appelé *martinet*, qui les transforme en barres de fer que l'on livre au commerce.

DES OXYDES DE FER.

Ils sont au nombre de trois.

Protoxyde, FeO.—Il n'existe qu'à l'état d'*hydrate* et dans les sels de protoxyde de fer. Il est solide, *non magnétique*, blanc au moment même où il vient d'être préparé, car à peine a-t-il le contact de l'air ou de l'eau aérée, qu'il change rapidement de couleur et de nature : ainsi il devient successivement d'un vert clair, d'un vert foncé, bleu noirâtre et jaune d'ocre; alors il se trouve transformé en sesquioxyde hydraté. Si on le fait bouillir dans de l'eau *non aérée* pendant un temps suffisant, il perd son eau, devient noir et se trouve changé en oxyde magnétique, FeO, Fe^2O^3. Il est soluble dans l'ammoniaque, et suivant M. Vœlker, la potasse en dissout une très-petite quantité. Il n'existe dans la nature que combiné à du sesquioxyde de fer, comme dans l'aimant naturel, ou à des acides. Il est formé de 77,78 de fer, et de 22,22 d'oxygène.

Préparation. Comme il se produit toutes les fois que l'on traite le fer

par l'acide sulfurique, il ne s'agit que de décomposer le sulfate de protoxyde de fer par de la potasse, en vaisseaux *clos*, en employant des dissolutions non aérées. Jusqu'à présent il a été impossible de préparer du protoxyde de fer anhydre sans mélange de sesquioxyde; ce qui fait qu'on ne saurait affirmer qu'il soit noir, comme cela paraît pourtant probable.

Sesquioxyde ou *peroxyde* (safran de Mars astringent, rouge d'Angleterre, colcothar), Fe^2O^3. — Il existe très-abondamment dans la nature, et se présente sous diverses formes. Il est rouge-violet, sans action sur l'aimant, à moins qu'il ne soit en grandes masses, et beaucoup plus fusible que le fer; chauffé jusqu'au rouge blanc, il est décomposé et transformé en gaz oxygène et en oxyde magnétique, FeO, Fe^2O^3; le gaz *oxygène* et l'air ne lui font éprouver aucune altération; le *chlore*, placé dans des circonstances particulières, peut s'unir avec cet oxyde et former un chlorure de sesquioxyde rouge; on peut même obtenir ce composé directement, d'après Grouvelle, en traitant le protoxyde de fer par le chlore; il est décomposé par l'hydrogène et donne du fer pur; le *soufre* le décompose aussi à une température élevée; il se forme, dans ce cas, du gaz acide sulfureux et du bisulfure de fer. Chauffé avec l'acide *sulfurique* concentré, il fournit un sulfate incolore plus ou moins acide, contenant peu d'eau. Il est formé de 70 de fer et de 30 d'oxygène. On l'emploie pour extraire le métal, pour polir, pour colorer les rouges-bruns, etc. Il constitue la rouille, le safran de Mars astringent, et fait la base du safran de Mars apéritif.

Préparation. On l'obtient, 1° en chauffant le fer jusqu'au rouge-cerise avec le contact de l'air; 2° en décomposant les sels de sesquioxyde de fer par la potasse, et lavant le précipité; 3° en traitant le fer par l'acide azotique, et décomposant l'azotate par la chaleur; 4° en décomposant le sulfate de protoxyde de fer par le feu.

On l'emploie comme contre-poison de l'acide arsénieux, avec lequel il forme un arsénite insoluble dans les liqueurs neutres, mais cependant soluble dans des liqueurs acides. Celui que l'on destine à cet usage est hydraté et doit être préparé en oxydant le sulfate de protoxyde de fer pur, par une ébullition prolongée dans l'eau aiguisée d'acide azotique et en précipitant cette dissolution par l'ammoniaque; il se forme un abondant précipité rouge-brun gélatineux, que l'on jette sur un filtre, et qu'on lave à grande eau pour le débarrasser du sel ammoniacal qui s'est formé et de l'excès d'ammoniaque libre. On le conserve dans un flacon bouché, sous une couche d'eau distillée.

Il faut bien se garder, dans cette circonstance, de précipiter cet oxyde

par la soude ou la potasse, car il retient, malgré le lavage, une certaine quantité de l'une ou de l'autre de ces bases qui formeraient avec l'acide arsénieux des arsénites solubles.

Il arrive assez fréquemment que le sesquioxyde de fer, préparé à l'aide du sulfate du commerce, contient lui-même de l'arsenic ; cela provient de ce que le sulfate a été obtenu par l'oxydation des pyrites, qui renferment toujours une assez forte proportion de sulfure d'arsenic. Ce sesquioxyde ne sera jamais arsenical, si avant de traiter par l'acide azotique le sulfate de protoxyde de fer, on a eu soin de faire passer à travers celui-ci un courant de gaz acide sulfhydrique, jusqu'à ce que tout l'arsenic ait été précipité à l'état de sulfure jaune.

Les avantages du sesquioxyde de fer comme contre-poison de l'acide arsénieux ne sont ni plus ni moins réels que ceux de la magnésie (voy. p. 437).

M. Witstein a fait une observation importante : il a vu que le sesquioxyde récemment préparé est amorphe et contient 3 équivalents d'eau pour 1 d'oxyde; au bout d'un certain temps, *quand il est gardé sous l'eau,* il devient cristallin, plus cohérent, moins soluble dans les acides, et ne renferme plus qu'un équivalent et demi d'eau. Il est évident, d'après cette remarque, qu'il est plus avantageux d'administrer comme contre-poison de l'acide arsénieux, le sesquioxyde de fer hydraté *récemment préparé*, que celui qui est ancien. Au reste, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique l'oxyde cristallisé, et en précipitant la dissolution par l'ammoniaque, on obtient de nouveau l'oxyde à 3 équivalents d'eau (*Journ. de pharm.,* février 1847).

Acide ferrique, FeO^3. — Il n'est pas connu à l'état de liberté ; on ne l'a obtenu, jusqu'à présent, qu'à l'état de *ferrate*. Lorsqu'on fait passer du chlore dans de la potasse très-concentrée qui tient en suspension de l'hydrate de sesquioxyde de fer, il se forme du *ferrate* de potasse ; dans ce cas, la potasse cède son oxygène au sesquioxyde de fer pour le faire passer à l'état d'acide *ferrique,* et il se produit du chlorure de potassium; on n'obtient pas, comme on l'avait cru, du chlorate de potasse. On prépare également le ferrate de potasse par la voie sèche, en jetant sur 5 grammes de limaille de fer que l'on a préalablement fait rougir, 10 grammes d'azotate de potasse desséché et réduit en poudre. A une température de 100° le ferrate de potasse se décompose en potasse, en sesquioxyde de fer et en oxygène qui se dégage ; toutes les substances organiques lui font éprouver une décomposition analogue ; on peut rapprocher ces réactions de celles que présente le bioxyde d'hydrogène dans les mêmes circonstances. La composition de l'acide ferrique est re-

présentée par la formule FeO^3, qui se rapproche de celles des acides chromique, manganique et sulfurique. Il contient 53,84 de fer et 46,16 d'oxygène. M. Frémy, qui a découvert cet acide, a encore vu qu'en traitant le sesquioxyde de fer par le bioxyde de baryum, il paraît se former une combinaison de fer et d'oxygène *intermédiaire* entre le sesquioxyde et l'acide ferrique (*Journ. de pharm.*, année 1842).

Oxyde de fer magnétique, Fe^3O^4, ou bien FeO, Fe^2O^3. — Si je consacre un article particulier à l'histoire de cet oxyde, ce n'est pas qu'il constitue un oxyde à part, mais seulement en raison de son importance. On le trouve, 1° cristallisé; 2° en couches considérables de masses granuleuses, faisant partie des terrains primitifs ou intermédiaires anciens; 3° dans certains sables ferrugineux; 4° à l'état d'*aimant*, nom qui est réservé pour désigner les variétés *compactes* de cet oxyde. C'est encore lui qui se forme quand la vapeur d'eau est décomposée par le fer à une température rouge obscur, et lorsqu'on fait bouillir dans l'eau non aérée l'hydrate de protoxyde blanc (voy. p. 490). Il est solide, vert foncé quand il est hydraté, et noir s'il est anhydre; il est magnétique dans les deux états; il est fusible, susceptible d'absorber l'oxygène de l'air et de passer à l'état de *sesquioxyde* rouge lorsqu'on le chauffe dans des vases ouverts, indécomposable par le feu, formant avec les acides sulfurique ou chlorhydrique des sels solubles *jaunes* qui diffèrent des sels de protoxyde; en effet, pour ne citer qu'un caractère distinctif, l'ammoniaque en précipite un *oxyde noir hydraté, magnétique même sous l'eau*, et que l'air *ne transforme point* en sesquioxyde rouge. Il est formé de 72,42 de fer, et de 27,58 d'oxygène.

Oxyde de fer des battitures (voy. p. 483).

Sous-oxyde. — Cet oxyde, admis par M. Marchand, aurait pour composition Fe^4O.

DES SELS DE FER.

Le protoxyde et le sesquioxyde peuvent se combiner avec un certain nombre d'acides, et former des sels.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE FER.

Les dissolutions de ces sels sont légèrement colorées en vert; elles ont une saveur astringente; les alcalis en précipitent le protoxyde blanc, qui, par le contact de l'air, passe subitement au vert foncé (sesquioxyde protoxydé), puis au rouge, phénomène qui dépend de ce que le pro-

toxyde absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme finalement en sesquioxyde : l'ammoniaque dissout une partie du protoxyde précipité. Le carbonate de potasse en précipite du carbonate de protoxyde blanc qui verdit aussi par son exposition à l'air, mais avec beaucoup moins de rapidité ; il en est à peu près de même du précipité blanc formé par le borate de soude; celui qui est déterminé par le phosphate de soude est également blanc, et tarde beaucoup plus à passer au vert. Le cyanure *jaune* de potasium et de fer y fait naître un précipité blanc (protocyanure de fer contenant du potassium) qui devient bleu aussitôt qu'il a le contact de l'air ; le cyanure *rouge* les précipite en vert ou en bleu ; il est même beaucoup plus sensible que le précédent. Les divers changements de couleur dont je parle, et la suroxydation qui en est la cause, peuvent être instantanément produits par le chlore : en effet, ce corps favorise la décomposition de l'eau en s'unissant à l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, tandis que l'oxygène se combine avec le protoxyde. Les sulfures solubles précipitent les dissolutions de protoxyde en noir ; le précipité est du sulfure de fer plus ou moins sulfuré. L'acide sulfhydrique *ne les précipite pas*. Elles absorbent le gaz bioxyde d'azote en assez grande quantité, et deviennent brunes. L'acide gallique ne change point leur couleur : il en est de même de l'acide *hydrosulfocyanique*. L'acide *indigotique* les jaunit dans le même instant sans les précipiter, mais peu à peu la couleur passe à l'orangé et même au rouge ; cette dernière nuance ne se manifeste que lorsque le sel s'est transformé en sel de sesquioxyde par le contact de l'air. L'infusion de noix de galle ne les précipite en violet qu'autant que le mélange a eu le contact de l'air pendant quelque temps.

Carbonate, FeO, CO^2.— On trouve ce sel dans la nature, pur et cristallisé, mais le plus souvent uni en diverses proportions, tantôt avec des carbonates de chaux, de magnésie, de manganèse et de l'eau, tantôt avec quelques-unes de ces substances. On appelle, en minéralogie, le composé qui résulte de ces différents corps, *fer spathique* ou *mine d'acier ;* il existe en France, en Saxe, en Hongrie, etc.; sa couleur est blanche, jaune, grise ou brunâtre (1); sa texture est lamelleuse; son poids spécifique est de 3,67. Celui que l'on obtient dans les laboratoires est blanc et passe rapidement au vert, puis au jaune rougeâtre, par le contact de l'air humide dont il absorbe l'oxygène; il est décomposable par le feu

(1) Dans certaines variétés de fer spathique, le carbonate de fer est à l'état de sesquioxyde.

en oxyde de fer noir magnétique et en un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Il est insoluble dans l'eau. On s'en sert avec grand avantage pour en extraire le fer et pour faire l'acier.

Ce *carbonate*, lorsqu'il est récemment précipité, se dissout très-bien dans l'acide carbonique et forme un sel acide soluble qui fait partie de la plupart des eaux minérales ferrugineuses : ce *solutum* exposé à l'air se trouble et laisse précipiter du sesquioxyde jaune rougeâtre; la chaleur en dégage de l'acide carbonique, et il se précipite aussi du sesquioxyde rougeâtre; enfin le même précipité se produit lorsque la dissolution est enfermée dans des vases *privés d'air*, qui sont exposés à l'action de la *lumière solaire*. Ces caractères peuvent servir à faire reconnaître les eaux *minérales ferrugineuses carbonatées*.

Sulfate, $FeO, SO^3, 7HO$. — On ne trouve presque jamais ce sel à l'état de pureté dans la nature; il y existe très-souvent mêlé avec le sous-sulfate de sesquioxyde, ce qui constitue la *couperose verte* ou le *vitriol vert*: on trouve aussi assez fréquemment dans les argiles ferrugineuses un sulfate double d'alumine et de fer qui constitue l'alun de fer connu sous le nom d'alun de plume; enfin l'on conçoit que, selon la nature du minerai qui le fournit, il peut contenir du manganèse, et le plus souvent du cuivre, du sulfate de chaux, et quelquefois du zinc et de l'étain. Lorsque le sulfate de fer a été obtenu par l'art, il est sous forme de rhombes terminés par un biseau partant de la plus grande diagonale du rhombe, transparents, d'un vert d'émeraude, et doués d'une saveur styptique analogue à celle de l'encre : exposés à l'air, ils s'effleurissent, et leur surface se recouvre de taches jaunâtres *ocreuses* et opaques, phénomène dû à l'absorption de l'oxygène, qui transforme les molécules extérieures du sel en sous-sulfate de sesquioxyde jaune; lorsque le sulfate, préparé avec soin, a cristallisé dans de l'eau contenant un peu d'alcool, ou qu'il a été précipité par cet agent, il absorbe l'oxygène avec plus de difficulté, et par conséquent se conserve plus longtemps à l'état de pureté. Cent parties d'eau à 10° dissolvent 60 parties de ce sel, et 333 parties si elle est à 100°. Ce *solutum* est transparent et d'une belle couleur verte; mais il ne tarde pas à se décomposer par le contact de l'air; il en absorbe l'oxygène, passe à l'état de sous-sulfate de sesquioxyde *jaune* insoluble qui se précipite, et de sursulfate de sesquioxyde rouge qui reste en dissolution. Il peut absorber une grande quantité de gaz bioxyde d'azote qui se combine avec le protoxyde de fer et semble jouer le rôle de base vis-à-vis de l'acide sulfurique; le sulfate prend alors une couleur brune noirâtre qui devient d'un beau violet, si l'on ajoute un grand excès d'acide sulfurique. J'ai déjà signalé cette

coloration comme un réactif des composés oxygénés de l'azote (voy. *Journal de pharm.,* décembre 1833; mémoire de M. Péligot). Le sulfate de protoxyde de fer est en partie décomposé par la dissolution de sel ammoniac, et il se forme du sulfate ammoniaco de fer et du chlorhydrate des mêmes bases; celui-ci est plus soluble et cristallise le dernier (Vogel, septembre 1834).

Chauffé dans un creuset à 100°, le sulfate de fer éprouve la fusion aqueuse, se boursoufle, perd 6 équivalents d'eau, et donne une masse blanche opaque; il ne perd son dernier équivalent d'eau qu'à une température plus élevée. Si on le chauffe au rouge sombre, on le décompose; les produits de cette décomposition sont du gaz acide sulfureux, des vapeurs blanches très-épaisses et très-suffocantes d'acide sulfurique anhydre ou glacial qui pourtant contient un peu d'eau, tant il est difficile de dessécher complétement le sel (voy. ce mot, p. 149). Il reste dans la cornue du sesquioxyde de fer (colcothar).

Théorie. La température étant très-élevée, une portion de l'acide *sulfurique* se décompose en gaz oxygène et en gaz acide sulfureux; le premier de ces gaz se combine avec le protoxyde de fer, et le fait passer à l'état de sesquioxyde; le gaz acide sulfureux se dégage, enfin l'acide sulfurique non décomposé se volatilise à l'état anhydre.

$$\underset{\text{Sulfate de protoxyde.}}{\underline{2\,FeO,SO^3}} = \underset{\text{Sesquioxyde.}}{\underline{Fe^2O^3}},\ \underset{\text{A. sulfureux.}}{\underline{SO^2}},\ \underset{\text{A. sulfurique.}}{\underline{SO^3}}$$

Si l'on grille *à l'air*, à une température inférieure, au rouge sombre, un mélange de sulfate de protoxyde de fer et de chlorure de sodium, on obtient, au lieu de la production de l'acide sulfureux signalée jusqu'ici, un *dégagement abondant de chlore*; le sodium et le protoxyde de fer sont oxydés par l'oxygène de l'air atmosphérique (Barreswil, *Journ. de pharm.,* juin 1850).

La couperose verte a des usages nombreux; elle sert à faire l'acide de Nordhausen, l'encre, le colcothar (rouge d'Angleterre), le bleu de Prusse, les teintures en noir, en gris, etc., à préparer l'or très-divisé que l'on emploie pour dorer la porcelaine, à dissoudre l'indigo, etc.

Préparation. Il peut être obtenu par le cinquième procédé (voy. p. 317); on le prépare toujours ainsi dans les laboratoires, et même quelquefois dans les manufactures : cependant on se le procure le plus souvent en grand, par l'oxygénation de la pyrite naturelle, en suivant la méthode que j'ai décrite à l'article *Alun* (voy. p. 447).

Azotate, FeO, AzO^5. — Il est liquide, d'un vert clair et peu stable; en

effet, il se transforme en sous-azotate de sesquioxyde dès qu'on l'évapore à une douce chaleur. On l'obtient en traitant le monosulfure de fer hydraté par l'acide azotique affaibli ; il se dégage du gaz sulfhydrique.

Oxalate. — Il est très-soluble dans l'eau.

DES SELS FORMÉS PAR LE SESQUIOXYDE DE FER.

Les dissolutions des sels de sesquioxyde de fer sont en général d'un jaune rougeâtre et d'une saveur âpre, très-astringente ; les alcalis en précipitent du sesquioxyde jaune rougeâtre ; le cyanure de potassium et de fer *jaune* y fait naître un dépôt d'un bleu très-foncé ; le cyanure *rouge*, au contraire, ne les trouble point, tandis que j'ai dit qu'il précipitait en vert ou en bleu les sels de fer protoxydé; toutefois je ferai remarquer que la couleur du sel devient verte et se fonce beaucoup ; l'*infusum* de noix de galle les précipite en violet noirâtre, et les sulfures solubles en noir ; l'acide sulfhydrique en sépare du soufre, et il se forme de l'eau et un sel de protoxyde ; l'acide *indigotique* leur communique une couleur rouge ; l'acide *hydrosulfocyanique* les colore en rouge de sang plus foncé encore que le précédent, mais ne les précipite pas plus que lui : cet acide est un des réactifs les plus sensibles pour déceler les atomes de sels de sesquioxyde de fer ; l'acide *gallique* les bleuit, en ramenant une portion de sesquioxyde à l'état de protoxyde, et en formant un gallate d'un oxyde en quelque sorte intermédiaire.

Carbonate.—Le corps jaune rougeâtre, insoluble dans l'eau et insipide, qui se dépose en exposant le carbonate de protoxyde de fer dissous dans l'eau *acido-carbonique*, soit à l'air, soit à l'action de la chaleur ou de la lumière, et qui a été décrit sous le nom de *carbonate de sesquioxyde*, n'est que du sesquioxyde; en effet, il ne retient aucune trace d'acide carbonique; il en est de même de celui que l'on prépare en versant dans un sel soluble de sesquioxyde de fer du carbonate de potasse ou de soude dissous; à mesure que la décomposition a lieu, il se dégage de l'acide carbonique et il se précipite du sesquioxyde de fer; il ne s'en forme pas non plus en laissant le fer à l'air humide; d'où il suit que c'est à tort que l'on a admis l'existence de ce carbonate.

Sulfate neutre, $Fe^2O^3, 3SO^3, 9HO$. — Il est soluble dans l'eau qu'il colore en rouge, d'une saveur très-styptique ; il se dissout dans l'alcool ; évaporé, il fournit une masse non cristalline, déliquescente, d'un jaune clair ; le gaz sulfhydrique le transforme en sulfate de protoxyde

acide; il est décomposé par la chaleur, et donne plus d'acide sulfurique *anhydre* que le sulfate de protoxyde. On l'obtient en traitant le sesquioxyde de fer par l'acide sulfurique concentré et en remuant le mélange; on chauffe ensuite pour chasser l'excès d'acide; on le prépare plus souvent en suroxydant le sulfate de protoxyde par l'acide azotique. Il peut être avantageusement employé, d'après M. Braconnot, pour les embaumements et pour la conservation des matières animales.

Sulfate acide. — Il est solide, *blanc*, pulvérulent; on le prépare en traitant 4 parties du précédent par une d'acide sulfurique concentré. Si on substitue à l'acide concentré le même acide convenablement affaibli, on peut l'obtenir, au bout de quelque temps, en cristaux réguliers et incolores.

Sulfate de fer bleu. — Lorsqu'on transforme 4 parties de dissolution de sulfate de protoxyde de fer en sulfate de sesquioxyde au moyen des acides azotique et sulfurique, et qu'on dissout le produit dans 3 parties de dissolution de sulfate de protoxyde, il suffit d'ajouter lentement au mélange de l'acide sulfurique concentré, pour que celui-ci enlève *subitement* l'eau, et pour que les deux sulfates se combinent et produisent une masse d'un *bleu très-pur*. Ce sulfate intermédiaire est très-instable; l'eau le décompose en sel de protoxyde et en sel de sesquioxyde (Barreswil (*Journ. de pharm.*, année 1843).

Sulfates basiques. — 1° $Fe^2O^3, 2SO^3$. Action du sulfate neutre sur un excès d'hydrate de sesquioxyde de fer; 2° $2Fe^2O^3, SO^3$. Action de l'air sur du sulfate de protoxyde; il est employé en peinture sur verre et sur porcelaine; 3° $3Fe^2O^3, SO^3$. Ébullition du sulfate neutre de sesquioxyde de fer; 4° Fe^2O^3, SO^3. On l'obtient en faisant bouillir une dissolution de sous-sulfate de potasse et de fer.

Azotate, $Fe^2O^3, 3AzO^5$. — Il est solide, d'un brun rouge, déliquescent, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, facilement décomposable au feu en laissant du sesquioxyde de fer. Vauquelin est parvenu à l'obtenir cristallisé en prismes carrés, *incolores*, excessivement déliquescents et très-solubles dans l'eau, en laissant pendant quelques mois l'oxyde magnétique noir de fer en contact avec un grand excès d'acide azotique concentré. Étendu d'eau et mêlé avec un excès de dissolution de carbonate de potasse, il est décomposé, et il se forme, d'une part, de l'azotate de potasse soluble et du sesquioxyde de fer hydraté qui se précipite, et qui peut être dissous en totalité ou en partie par un excès de carbonate de potasse: la liqueur qui en résulte, et qui est composée d'azotate de potasse et de sesquioxyde de fer dissous par du carbonate de potasse, por-

tait autrefois le nom de *teinture martiale alcaline* de Stahl. Cette teinture ne tarde pas à laisser déposer une grande partie du sesquioxyde de fer qui entre dans sa composition.

Préparation. On l'obtient en versant de l'acide azotique assez concentré sur du fer; mais dans ce cas il est jaune, et il y a une grande portion de sesquioxyde formé qui ne se dissout pas dans l'acide. Si on veut l'avoir cristallisé et incolore, on fait agir l'oxyde noir sur l'acide concentré (Vauquelin).

Propriétés médicinales du fer.—Les préparations ferrugineuses doivent être regardées comme toniques, astringentes et apéritives; elles déterminent la plénitude et la turgescence des vaisseaux, accélèrent la marche des humeurs, paraissent rendre la bile plus fluide, la couleur de la peau plus intense, etc. : aussi ne les emploie-t-on jamais dans les maladies aiguës des individus pléthoriques, principalement de ceux qui ont des affections de poitrine ou qui sont sujets à l'hémoptysie. Elles sont très-utiles, 1° dans les débilités d'estomac; 2° dans les engorgements scrofuleux ou laiteux des glandes; 3° dans certaines hydropisies passives et dans la plupart des leucophlegmaties; 4° dans les hémorrhagies passives et dans les écoulements atoniques du vagin, de l'urèthre, des intestins, etc.; ainsi le flux abondant des menstrues, occasionné par le relâchement de l'utérus et la faiblesse de tous les organes, les flueurs blanches, certaines diarrhées, cèdent facilement à ces sortes de préparations; 5° dans la chlorose désignée par les auteurs sous le nom d'*ictère blanc*, où la vitalité de toutes les parties est singulièrement diminuée; 6° dans l'anémie ou privation du sang, maladie qui a beaucoup de rapports avec la précédente; 7° dans la suppression des règles provenant d'un défaut de ressort de la matrice, car elles seraient dangereuses dans le cas où il y aurait pléthore, pesanteur de la matrice, irritation, etc.; 8° dans les vomissements abondants et spasmodiques : elles sont inutiles lorsque ce symptôme dépend d'une affection organique du pylore, du foie, etc.; 9° dans les affections vermineuses, suivant Alibert.

Parmi les préparations dont je viens de faire l'histoire, les plus employées sont la limaille de fer et d'acier (1), l'éthiops martial, le safran de Mars astringent et apéritif, l'eau ferrée et les dissolutions de carbonate ou de sulfate de fer; les trois premières s'administrent depuis 20 cen-

---

(1) Pour obtenir la limaille de fer pure, on soumet à l'action d'une grosse lime un barreau de fer doux que l'on fixe solidement. Les limailles de fer du commerce contiennent toujours du cuivre, même lorsqu'on a cherché à les débarrasser de ce métal par l'aimant (Gobley).

tigrammes jusqu'à 1 gramme, sous forme sèche, et associées à divers extraits ou à des conserves toniques. On prépare les *eaux ferrugineuses* ordinairement avec un ou plusieurs centigrammes de carbonate ou de sulfate de protoxyde de fer, que l'on fait dissoudre dans de l'eau privée d'air : on a soin d'opérer la dissolution du carbonate à la faveur du gaz acide carbonique; l'eau ferrée est une préparation de ce genre. Quelques observations tendent à prouver que la dissolution de 1 gramme de sulfate de protoxyde de fer dans un litre d'eau peut être excessivement utile pour faire cesser certaines fièvres intermittentes; mais on ne doit jamais perdre de vue, dans l'administration de ce médicament, qu'il est vénéneux quand il est donné à forte dose. M. Smith a fait voir qu'il détermine l'insensibilité générale et la mort lorsqu'il est introduit dans l'estomac ou appliqué sur le tissu cellulaire à la dose de 8 grammes. Les *fleurs martiales de sel ammoniac* sont données en bols ou dans un bouillon, depuis 10 jusqu'à 60 centigrammes; on emploie aussi, mais rarement, le sesquichlorure de fer (muriate) et la teinture martiale alcaline de Stahl. La teinture de Bestucheff n'est que de l'alcool éthéré tenant du sesquichlorure de fer en dissolution.

DES CYANURES DE FER.

Il existe trois cyanures de fer.

Protocyanure, FeCy. — Il est blanc, et bleuit promptement à l'air. On l'obtient en décomposant le bleu de Prusse, $3FeCy, 2Fe^2Cy^3, 9HO$, par l'acide sulfhydrique. Il est sans usages.

Sesquicyanure, Fe^2Cy^3. — Il est brun-jaunâtre, soluble dans l'eau; toutefois M. Possal paraît l'avoir obtenu sous une modification particulière; il était alors verdâtre, et insoluble dans l'eau.

Cyanure magnétique, $FeCy, Fe^2Cy^3, 3HO$. — Il est pulvérulent, vert, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, décomposable, à 180°, en cyanogène mêlé d'un peu d'acide cyanhydrique, en eau et en bleu de Prusse; la lumière le bleuit, et il se dégage du cyanogène. On l'obtient en faisant passer un excès de chlore dans une dissolution de cyanure jaune de potassium et de fer.

Bleu de Prusse, $3FeCy, 2Fe^2Cy^3, 9HO$. — Le bleu de Prusse pur est composé de protocyanure et de sesquicyanure de fer; il contient du cyanure de potassium et de fer lorsqu'il n'a pas été suffisamment lavé. Il est solide, d'un bleu extrêmement foncé, sans saveur, sans odeur, et beaucoup plus pesant que l'eau. Distillé à 200°, lorsqu'il a été *parfaitement desséché,* il se décompose et fournit du cyanhydrate et du carbonate

d'ammoniaque, un peu de cyanogène, de l'oxyde de carbone, du carbure d'hydrogène gazeux, et une très-grande quantité d'un résidu composé de carbure et de paracyanure de fer. Chauffé dans le vide à une température modérée, il donne du cyanogène et du protocyanure de fer. Il verdit lentement lorsqu'il est exposé à l'air pendant longtemps ; cette altération est due à l'oxygène de l'air : on ignore quelle est la nature du corps qui se forme. La lumière solaire le blanchit, et il se dégage du cyanogène ; mais il reprend sa couleur dans l'obscurité en absorbant de l'oxygène, qui transforme le bleu de Prusse primitif en un composé basique ; c'est à cette réaction que serait dû le changement de couleur qu'éprouvent les étoffes teintes en bleu de Prusse. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le bleu de Prusse est décomposé par les dissolutions de potasse, de soude, de baryte, de strontiane, de chaux, et par la magnésie ; les métaux de ces oxydes s'emparent du cyanogène pour passer à l'état de cyanures ferrurés, et leur oxygène forme du sesquioxyde avec le fer.

$$\underbrace{3\,FeCy, 2Fe^2Cy^3}_{\text{Bleu de Prusse.}},\ \underbrace{6MO}_{\text{Oxyde alcalin.}} = \underbrace{2\,Fe^2O^3}_{\text{Sesquioxyde.}},\ \underbrace{3\,M^2FeCy^3}_{\text{Cyanure ferruré.}}$$

L'ammoniaque donne avec le bleu de Prusse un composé bleu très-stable, insoluble dans le tartrate d'ammoniaque $= 3FeCy, 2Fe^2Cy^3, 3H^3Az, 9HO$.

L'acide sulfurique concentré décolore le bleu de Prusse *pur* à froid, sans qu'il se dégage de l'acide cyanhydrique, et le transforme en une matière blanche gélatineuse qui ressemble à de l'empois ; si l'on ajoute de l'eau, la couleur bleue reparaît : cette décoloration est indépendante du contact de l'air, puisqu'elle a lieu dans le vide ; elle semblerait tenir à ce que l'acide sulfurique s'empare de l'eau du bleu de Prusse. L'acide chlorhydrique ordinaire n'agit point sur le bleu de Prusse *pur* à froid ; s'il est très-concentré et en grand excès, il lui enlève l'oxyde de fer : si, dans cet état, on ajoute de l'eau et qu'on abandonne le mélange au repos, on obtient de l'acide *cyanhydrique ferruré* et du sesquichlorure de fer, lesquels, en réagissant l'un sur l'autre, rétablissent la couleur bleue. L'acide azotique fumant le décompose de suite, tandis que l'acide oxalique le dissout sans altération : on s'est même servi de cette propriété pour en faire une sorte d'encre connue sous le nom de *fluide bleu*.

On emploie le bleu de Prusse neutre pour préparer l'acide cyanhydrique, les cyanures, etc., pour peindre les papiers et les bâtiments, dans la peinture à l'huile, pour teindre la soie en bleu, etc.

$Fe^7Cy^9 + 6KO =$

Préparation. On obtient le bleu de Prusse pur en précipitant du perchlorure de fer par l'acide cyanhydrique ferruré.

$$\underset{\text{Perchlorure.}}{\underline{2\,Fe^2Cl^2}},\ \underset{\text{Acide ferruré.}}{\underline{3\,H^2FeCy^3}} = \underset{\text{Acide chlorhydrique.}}{\underline{6\,HCl}},\ \underset{\text{Bleu de Prusse.}}{\underline{3\,FeCy,\,2\,Fe^2Cy^3}}$$

On le prépare en grand en précipitant un sel de sesquioxyde de fer par le cyanure double de potassium et de fer, ou, plus avantageusement, en faisant dissoudre séparément 6 parties de sulfate de fer et 6 parties de cyanure de potassium dans 15 parties d'eau, en mélangeant ces deux sels, en ajoutant 1 partie d'acide sulfurique concentré et 24 d'acide chlorhydrique fumant, et en agitant continuellement. Après quelques heures de contact, on y verse peu à peu une dissolution filtrée de 1 partie de chlorure de chaux dans 80 parties d'eau, en ayant soin de s'arrêter dès qu'il se produit une effervescence due au dégagement de chlore. Après avoir laissé le précipité qui s'est déposé pendant quelques heures, on le lave convenablement et on le dessèche.

M. Jacquemyns, partant de ce point que, pendant la préparation du cyanure de potassium, il se forme du cyanogène par l'action de l'ammoniaque sur le carbone, et que l'ammoniaque échappe en grande partie à l'action de la potasse et de la chaleur, a proposé, pour préparer le bleu de Prusse, de faire arriver dans un tube de fer chauffé au rouge, et contenant un mélange de charbon et de limaille de fer imprégné d'une forte dissolution de potasse, les produits volatils fournis par les os chauffés dans des cornues de fonte (*Ann. de chim.*, mars 1843).

Le bleu de Prusse du commerce n'est presque jamais pur; il est mêlé à de l'alumine ou à des sous-sels alumineux, à de l'oxyde de fer ou à de l'amidon. On dissout ces différents corps dans un acide faible; le bleu de Prusse reste, n'ayant pas été dissous.

Bleu de Prusse basique, $3FeCy, 2Fe^2Cy^3, Fe^2O^3$. — On l'obtient en faisant agir l'air sur le précipité blanc qui se produit lorsqu'on décompose un sel de protoxyde de fer par du cyanure de potassium et de fer.

Bleu de Prusse soluble, $3FeCy, 2Fe^2Cy^3, K^2FeCy^3$. — Il est soluble dans l'eau pure, et résulte de l'action d'un sel de sesquioxyde de fer sur un grand excès de cyanure de potassium et de fer.

De l'acide cyanhydrique ferruré, $FeH^2C^6Az^3$. — L'acide cyanhydrique ferruré, découvert par Porret, a été parfaitement décrit par Robiquet. Il est le produit de l'art. On peut le considérer comme formé d'acide cyanhydrique, de cyanogène et de fer.

Il est sous forme de petits cristaux blancs, grenus, inodores, d'une

saveur acide différente de celle de l'acide cyanhydrique; exposé à l'air, il bleuit légèrement; si on le projette sur un morceau de papier en combustion, l'on aperçoit au milieu de la flamme des aigrettes lumineuses très-brillantes, produites par le fer qui brûle avec éclat. L'eau et l'alcool le dissolvent sans se colorer. Il forme, avec la potasse, la soude, la baryte, la chaux, etc., des cyanures doubles stables; celui de potassium est connu depuis longtemps sous le nom de *prussiate de potasse.* La dissolution aqueuse d'acide cyanhydrique ferruré, versée dans une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer, ou mêlée avec du sesquioxyde de fer, donne naissance à du bleu de Prusse (proto et sesquicyanure de fer); d'où il suit que l'oxygène de l'oxyde de fer s'est uni à l'hydrogène de l'acide pour former de l'eau.

On obtient l'acide cyanhydrique ferruré, en versant sur du bleu de Prusse pulvérisé, et très-pur, un excès d'acide chlorhydrique liquide et concentré; on laisse reposer la liqueur pendant quelque temps, on décante le chlorure de fer qui s'est formé, et qui est en dissolution, et on traite de nouveau le dépôt par de l'acide chlorhydrique, on décante encore, et on ne cesse l'emploi de l'acide chlorhydrique que lorsqu'il ne se forme plus de chlorure de fer. Le dépôt est abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, pour le laisser tasser; on en sépare le liquide avec lequel il est mêlé, à l'aide d'une pipette, puis on le met avec des fragments de chaux sous une cloche dans laquelle on fait le vide; après avoir été desséché par ce moyen, on le traite par l'alcool concentré, qui ne dissout que l'acide cyanhydrique ferruré; on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée, et l'on obtient l'acide cristallisé (Robiquet). *Théorie.* Le bleu de Prusse est composé de protocyanure et de sesquicyanure de fer, et l'acide chlorhydrique, de chlore et d'hydrogène; l'acide chlorhydrique se décompose en décomposant le bleu de Prusse; le chlore s'unit au fer, tandis que son hydrogène se combine avec une portion de cyanogène pour former de l'acide cyanhydrique, lequel s'empare du cyanure de fer non décomposé, et donne l'acide cyanhydrique ferruré.

Le cobalt produit un acide analogue.

DU CYANURE JAUNE DE POTASSIUM ET DE FER. FeCy, 2KCy, 3HO
(PRUSSIATE DE POTASSE FERRUGINEUX JAUNE, CYANOFERRURE DE POTASSIUM).

Ce sel est un produit de l'art: il est sous forme de cristaux prismatiques quadrangulaires, d'un jaune citrin; il est inodore, d'une saveur

d'abord sucrée, puis amère et salée, et plus pesant que l'eau. A 200° il perd son eau (12,82 pour cent ou 3 équivalents); il est décomposé par une chaleur rouge, et fournit de l'azote, du cyanure de potassium, et du carbure de fer noir, FeC^2.

Fondu avec la moitié de son poids de soufre sublimé, il donne une masse composée de *sulfocyanure de potassium*, $KCyS^2$, et d'oxyde de fer; si l'on met ce produit dans l'eau bouillante, et qu'on en sépare l'oxyde de fer au moyen d'un peu de carbonate de potasse, on obtiendra une liqueur que l'on évaporera avec précaution jusqu'à siccité; on reprendra le résidu par de l'alcool bouillant pour dissoudre le *sulfocyanure de potassium* ainsi produit, qui cristallisera par le refroidissement. Ces cristaux sont des prismes incolores et anhydres, d'une saveur fraîche et piquante, analogue à celle de l'azotate de potasse. Chauffé, le sulfocyanure de potassium fond et peut être porté jusqu'au rouge sans éprouver d'altération, s'il est en vases clos, tandis qu'il est décomposé s'il a le contact de l'air. Il est déliquescent et par conséquent très-soluble dans l'eau. L'air humide le décompose promptement en carbonate d'ammoniaque et en sulfure de potassium, qui, à son tour, est facilement transformé en sulfate. Il est également très-soluble dans l'alcool bouillant. Sa dissolution aqueuse précipite les sels de fer en rouge de sang. Le chlore le change en chlorure de potassium et en *sulfocyanogène* (voy. *Cyanogène*, p. 89).

Le cyanure jaune de potassium et de fer est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool; l'eau le dissout à toutes les températures, mais beaucoup mieux à chaud qu'à froid; 100 p. de ce liquide à 12° en dissolvent 25 p., et s'il est bouillant, 50 p.; le *solutum* n'est décomposé ni par les *alcalis*, ni par l'acide *sulfhydrique*, ni par les *sulfures* solubles, ni par l'*infusion de noix de galle*; il ne décompose point l'alun lorsqu'il est neutre, mais s'il est avec excès d'alcali, il le trouble légèrement, et en sépare de l'alumine; il n'est point décomposé par son ébullition avec le cyanure d'argent; il décompose la plupart des dissolutions métalliques des six dernières classes, dans lesquelles il fait naître des précipités d'une couleur variable; ces précipités sont formés de cyanure de fer et de cyanure du métal de la dissolution métallique précitée: celui de *cuivre* est FeCy, 2CuCy; celui de *zinc*, FeCy, 2ZnCy; celui de *plomb*, FeCy, 2PbCy.

Les acides sulfurique, chlorhydrique, acétique, etc., étendus d'eau, n'exercent aucune action, à la température ordinaire, sur le cyanure jaune pulvérulent; mais si on fait bouillir un mélange de ce cyanure

et d'acide sulfurique étendu, il y a décomposition, et l'on obtient du gaz acide cyanhydrique, du sulfate de potasse, et un précipité dont la formule est $KCy, 2FeCy$.

Le cyanure jaune de potassium et de fer est souvent employé comme réactif. On s'en sert aussi, en teinture, pour produire les couleurs bleues et pour obtenir le bleu de Prusse.

§. *Préparation.* Ce sel est abondamment fourni par le commerce; on calcine, dans de grandes chaudières en fonte, parties égales de carbonate de potasse et de matières azotées ne renfermant pas beaucoup de phosphates, telles que de la chair, de la corne, des peaux, de vieux souliers, etc.; lorsque le mélange, après avoir été rougi, est devenu pâteux, on le retire du feu; cette masse, refroidie, est ensuite lessivée avec de l'eau bouillante, filtrée, et évaporée jusqu'à cristallisation; on purifie ces cristaux en les redissolvant dans l'eau bouillante, et en faisant cristalliser de nouveau; le fer de ce cyanure double est fourni par les parois de la chaudière et par les ringards. Pendant la calcination des matières azotées avec le carbonate de potasse, l'azote et le carbone de la matière organique s'unissent sous l'influence de la potasse et forment du cyanogène qui se combine avec le potassium.

Aujourd'hui on prépare en grand ce sel double en combinant directement l'azote avec le carbone. Pour cela on chauffe au rouge intense, dans des carneaux en brique, du charbon de bois imprégné d'une dissolution concentrée de carbonate de potasse; on fait arriver de l'air chaud qui a traversé une longue colonne de coke *incandescent,* et qui est par conséquent presque réduit à de l'azote; au bout de dix heures, on chauffe le charbon de bois, dans une chaudière en *fer,* avec de l'eau et du *fer* spathique finement pulvérisé; il suffit d'évaporer la liqueur pour avoir de beaux cristaux de cyanure double. Le charbon restant peut servir de nouveau, après avoir été imprégné d'une dissolution concentrée de carbonate de potasse.

Acide ferrocyanhydrique (hydroferricyanique), $H^3Fe^2Cy^6$.—Lorsqu'on décompose par l'acide sulfhydrique le cyanure double de fer et de plomb, $FeCy, 2PbCy$, on forme du sulfure de plomb et de l'acide *ferrocyanhydrique,* que l'on obtient en cristaux blancs quand on évapore la liqueur, à l'abri de l'air, à côté d'une capsule pleine d'acide sulfurique concentré. Il est soluble dans l'eau, inodore, d'une saveur acide astringente; il décompose les carbonates avec effervescence. Il diffère beaucoup de l'acide cyanhydrique; on l'a considéré comme une combinaison de celui-ci avec le sesquioxyde de fer, $H^3Fe^2Cy^6 = 3HCy, Fe^2Cy^3$.

DU CYANURE ROUGE DE POTASSIUM ET DE FER. $3KCy, Fe^2Cy^3$
(CYANOFERRIDE DE POTASSIUM, PRUSSIATE ROUGE).

Lorsqu'on fait passer un courant de *chlore* dans une dissolution assez concentrée de cyanure jaune de potassium et de fer, la liqueur devient d'un brun rouge, et si l'on fait arriver assez de chlore, la dissolution finit par ne plus précipiter en bleu les sels de *sesquioxyde* de fer; *dans cet état*, il suffit d'évaporer à une douce chaleur, jusqu'à réduction des deux tiers, pour obtenir par cristallisation le sel rouge dont il s'agit (Gmelin).

$$\underbrace{2\,FeCy, 2\,KCy}_{\text{Cyanure jaune.}}, \underbrace{Cl}_{\text{Chlore.}} = \underbrace{3\,KCy, Fe^2Cy^3}_{\text{Cyanure rouge.}}, \underbrace{KCl}_{\text{Chlorure de potassium.}}$$

Purifié par une seule cristallisation, il est sous forme de prismes rhomboïdaux anhydres ou d'aiguilles très-déliées, groupées en houppes, d'une couleur rouge-rubis, transparentes, d'un éclat très-vif, solubles dans 38 parties d'eau froide, et dans moins d'eau bouillante; l'alcool à 33 degrés ne les dissout pas sensiblement. La dissolution aqueuse a une saveur particulière, que l'on dit être savonneuse; elle est sans action sur le tournesol, mais elle verdit légèrement le sirop de violettes : vue en masse, si elle est assez concentrée, elle est presque noire, tant sa couleur est foncée; elle précipite un grand nombre de dissolutions métalliques (voy. *Sels de fer*, p. 496).

Ce sel est très-utile pour distinguer les sels de protoxyde de fer de ceux qui sont au maximum d'oxydation, et pour déceler la présence des sels de protoxyde de fer, lorsque le cyanure jaune n'est pas assez sensible pour les découvrir. On l'emploie à la fabrication de la couleur dite *bleu de France*. On peut fixer solidement sur une étoffe de lin, de chanvre, de coton ou de laine, une matière *bleue* qui pourrait bien n'être que du *bleu de Prusse*, en faisant bouillir ces tissus avec une dissolution de ce sel mêlée d'un peu d'acide acétique.

DU CADMIUM. Cd. **Équivalent** = 696,8.

Le cadmium existe dans plusieurs variétés de *calamine* et de *blende*. Il a été découvert par M. Hermann en 1818; il ressemble à l'étain par sa couleur, son éclat, sa ductilité, et le cri qu'il fait entendre lorsqu'on le ploie; quoique mou, il est cependant plus dur que l'étain, et il le

surpasse en ténacité; on peut le réduire en fils et en feuilles très-minces: néanmoins il s'écaille çà et là par une percussion soutenue; sa texture est parfaitement compacte, et sa cassure crochue; son poids spécifique, à la température de 25° th. cent., est de 8,7; on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres, et alors il présente à la surface l'apparence de feuilles de fougère. Chauffé, il fond bien au-dessous du rouge, et se volatilise un peu plus tard que le mercure; étant chauffé avec le contact de l'air, il brûle aussi facilement que l'étain, et s'oxyde. Le *soufre,* le *sélénium,* le *chlore,* le *brome,* l'*iode,* le *phosphore* et l'*arsenic,* s'unissent directement ou indirectement au cadmium. Le *sulfure,* CdS, d'un beau jaune, est employé en peinture; on l'obtient en précipitant un sel de cadmium par l'acide sulfhydrique. Le *chlorure,* CdCl, est blanc fusible, volatil, efflorescent dans un air sec, soluble dans l'eau et cristallisable en prismes rectangulaires à quatre pans; on l'obtient en chauffant le cadmium avec le chlore, ou en le traitant par l'acide chlorhydrique.

Les acides *sulfurique* et *chlorhydrique,* étendus d'eau, l'attaquent et le dissolvent avec dégagement d'hydrogène. L'acide *azotique* le dissout facilement à froid; l'acide *acétique* ne le dissout qu'à l'aide de la chaleur.

Le cadmium peut s'unir avec la plupart des métaux avec lesquels on le chauffe, pourvu qu'on évite le contact de l'air: les alliages produits sont pour la plupart aigres et incolores.

Extraction. On dissout dans l'acide sulfurique les blendes qui contiennent du cadmium; on fait passer dans la dissolution acide un courant de gaz acide sulfhydrique, qui y détermine la formation d'un précipité: on lave celui-ci; on le fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, et on dégage par l'évaporation l'acide surabondant. On dissout dans l'eau le produit de cette évaporation, et on le précipite par un excès de sesquicarbonate d'ammoniaque, qui jouit de la propriété de dissoudre le zinc et le cuivre que l'acide sulfhydrique aurait pu précipiter. On lave le carbonate de cadmium précipité, et on le chauffe pour le priver de l'acide carbonique: l'oxyde obtenu est mêlé avec du noir de fumée et chauffé dans une cornue de verre ou de terre pour en avoir le métal.

Suivant M. Herapath, il y aurait de l'avantage à extraire le cadmium en distillant les mines de zinc avec du charbon: le cadmium, dit-il, s'élève avant le zinc, et le premier produit de la distillation doit être plus riche en cadmium que le dernier; mais il est probable, comme l'a fait observer Gay-Lussac, que, lors même que ces deux métaux différeraient davantage en volatilité, leur séparation serait toujours très-incomplète par ce moyen, le zinc étant en proportion beaucoup plus considérable que le cadmium.

L'oxyde de cadmium, CdO, offre des nuances variées selon les circonstances dans lesquelles il est produit; il est jaune, brun ou noir, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur; il s'unit bien aux acides, et forme des sels. Il est formé de 87,45 de cadmium, et de 12,55 d'oxygène. On l'obtient anhydre en chauffant le cadmium avec le contact de l'air; il est *hydraté* quand il a été séparé par la potasse d'un sel de cadmium.

DES SELS DE CADMIUM.

Les sels solubles de cadmium sont presque tous incolores, doués d'une saveur acerbe métallique : ils ne sont point précipités par l'eau. La potasse et la soude en séparent l'oxyde à l'état d'hydrate blanc, qu'elles ne redissolvent pas, comme cela a lieu avec les sels de zinc. L'ammoniaque les précipite également, mais l'hydrate est facilement redissous par un excès d'alcali. Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, y produisent un précipité blanc qui est un carbonate anhydre, insoluble dans un excès de carbonate : avec le sel de zinc, on obtient, au contraire, un carbonate hydraté. Le phosphate de soude y fait naître un précipité blanc pulvérulent, tandis qu'il fournit avec les sels de zinc de belles paillettes cristallines. L'acide sulfhydrique et les sulfures les précipitent *en jaune ou en orange* : ce dépôt ressemble par sa couleur à l'orpiment, mais il en diffère, parce qu'il est plus pulvérulent, et surtout par sa fixité, et parce qu'il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré. Le cyanure de fer et de potassium précipite les dissolutions de cadmium en blanc. La noix de galle ne les trouble point. Le zinc en précipite le cadmium à l'état métallique, sous forme de feuilles dendritiques qui s'attachent au zinc.

Sulfate, $CdO, SO^3, 4HO$. — Il cristallise en gros prismes droits rectangulaires, transparents, semblables à ceux du sulfate de zinc, et très-solubles dans l'eau; il s'effleurit facilement à l'air; il se transforme, à une température très-élevée, en sous-sulfate qui cristallise en paillettes, et qui finit, s'il est chauffé plus fortement, par donner de l'acide sulfureux, de l'oxygène et de l'oxyde de cadmium. Des observations, qui demanderaient à être confirmées, tendent à prouver que l'on peut employer utilement ce sulfate, dans tous les cas, même invétérés, d'obscurcissement de la cornée avec inflammation chronique, dans lesquels, en général, les astringents sont indiqués, et de plus, dans les cas où des nuages et des taies ne sont pas accompagnés d'inflammation chronique; mais d'une espèce de boursouflement spongieux de la cornée. On em-

ploierait 5 centigrammes de sulfate dans 8 ou 12 grammes d'eau; on appliquerait une goutte de cette solution sur l'œil, trois ou quatre fois par jour. On obtient ce sulfate en dissolvant le métal, l'oxyde ou le carbonate dans l'acide sulfurique.

Azotate, $CdO, AzO^5, 4HO$. — Il est sous forme de prismes ou d'aiguilles ordinairement groupées en rayons; il attire l'humidité de l'air. On l'obtient en traitant le cadmium par l'acide azotique.

DU COBALT. Co. **Équivalent** = 369.

Le cobalt se trouve dans la nature, 1° combiné avec l'oxygène; 2° à l'état d'arséniure uni à des arséniures de nickel et de fer, ou bien à l'état d'arséniosulfure, $CoAs^2, CoS^2$ (cobalt gris).

Le cobalt est solide, d'une couleur blanche grisâtre, légèrement ductile; sa texture est granuleuse, serrée; son poids spécifique est de 8,5384; il est magnétique, mais un peu moins que le fer. Il paraît fondre au même degré de feu que ce métal (voy. p. 483); on en opère facilement la fusion au moyen du chalumeau de Brook (Clarke). Il absorbe le gaz oxygène à une température élevée, et passe à l'état de sesquioxyde noir; il n'éprouve d'altération de la part de l'air froid et humide qu'à la longue; alors il devient d'un brun noir. Il peut se combiner facilement avec le *soufre,* et donner trois sulfures = CoS, Co^2S^3, CoS^2. En décomposant, à une température peu élevée, le chlorure de cobalt anhydre par le phosphure d'hydrogène gazeux, on obtient un *phosphure,* Co^3Ph.

La combinaison du *chlore* avec le cobalt s'opère avec dégagement de lumière lorsqu'on a élevé la température. Le chlorure de cobalt, $CoCl$, s'il est anhydre, est en écailles cristallines d'un *blanc d'argent* ou d'un *gris de lin;* s'il est hydraté et cristallisé, il est *rouge de rubis;* en dissolvant celui-ci dans peu d'eau, il devient *bleu,* et si la dissolution est affaiblie, il passe au *rose.* Cette dissolution peut être employée comme encre de sympathie : pour s'en servir, on écrit sur du papier, et lorsque les caractères sont secs et invisibles, on les chauffe : la dissolution de cobalt se concentre, passe du rose au bleu foncé, et les caractères deviennent visibles : exposés à l'air dans cet état, ils ne tardent pas à disparaître, phénomène qui dépend de ce que le sel bleu concentré attire l'humidité de l'air et devient d'un rose clair invisible; d'où il suit qu'on peut les faire paraître ou disparaître à volonté; si la dissolution de cobalt contient du sesquichlorure de fer ou de l'oxyde de nickel, les caractères sont verts. On obtient le chlorure de cobalt anhydre en faisant passer du chlore sur du cobalt; on prépare le chlorure hydraté bleu avec

le protoxyde et l'acide chlorhydrique à 15 degrés de l'aréomètre de Baumé. Le *sesquichlorure* de cobalt, Co^2Cl^3, se décompose par la plus faible élévation de température. On l'obtient en dissolvant le sesquioxyde dans l'acide chlorhydrique.

Les acides borique, carbonique et phosphorique, n'agissent pas sur lui. L'acide *sulfurique* et l'acide *chlorhydrique* étendus le dissolvent lentement, avec dégagement d'hydrogène; l'acide *azotique* l'attaque avec énergie.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur le chlore, d'où il résulte un chlorure facilement reconnaissable.

Extraction. On l'obtient en décomposant le protoxyde par le charbon, ou mieux encore en calcinant l'oxalate de cobalt à un violent feu de forge.

DES OXYDES DE COBALT.

Le *protoxyde* de cobalt, CoO, est le produit de l'art. *Anhydre,* il est pulvérulent, d'un vert-olive foncé; chauffé au contact de l'air, il absorbe l'oxygène et passe à l'état d'oxyde intermédiaire, CoO, Co^2O^3. *Hydraté,* il est rose; le précipité bleu-lavande que l'on obtient en versant de la potasse dans un sel de cobalt est un sous-sel. Il constitue une base forte qui se combine avec les acides, et produit des sels rouges; il se dissout dans l'ammoniaque et dans le carbonate d'ammoniaque en donnant une liqueur d'un jaune rougeâtre. On l'emploie pour colorer en bleu les cristaux, les porcelaines, etc.

Sesquioxyde, Co^2O^3. — Il est noir, décomposable par la chaleur en Co^3O^4, soluble dans quelques acides, surtout dans l'acide acétique et dans l'acide chlorhydrique. On l'obtient *anhydre* en calcinant légèrement l'azotate de cobalt; si on veut l'avoir *hydraté,* on fait passer un courant de chlore dans de l'eau tenant de l'hydrate de protoxyde en suspension.

Oxydes intermédiaires. On en connaît deux, CoO, Co^2O^3 et Co^6O^7.

L'*azur* (*smalt* réduit en poudre impalpable) n'est autre chose qu'un verre bleu pulvérisé, formé d'acide silicique, 54,8, de potasse, 14,1, de protoxyde de cobalt, 14,7, d'alumine, 5, d'oxyde de fer, 4,2, et d'oxyde de plomb, 4,7. On l'obtient en calcinant avec ces substances un minerai de cobalt grillé.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE COBALT.

Presque tous les sels de cobalt sont d'une couleur rose ou d'un rouge-grenat quand ils sont étendus d'eau; si leurs dissolutions sont concentrées,

ils sont quelquefois bleus; cristallisés, ils sont rouges; leur saveur est astringente et métallique. La potasse et la soude les décomposent et en précipitent un sel basique *bleu* qui devient rose par un excès d'alcali, et qui passe ensuite au vert sale en se suroxydant. L'ammoniaque fournit un précipité bleu devenant bientôt vert, soluble dans un excès d'ammoniaque, et donnant un liquide rouge, si le sel de cobalt est pur; ce liquide est un sel double de cobalt et d'ammoniaque; si la liqueur contient du chlorhydrate d'ammoniaque, les alcalis n'y déterminent aucun précipité. Les sulfures solubles y font naître un dépôt noir de sulfure de cobalt; il en est de même de l'acide sulfhydrique, *si les sels ne sont pas acides*. Le cyanure jaune de potassium et de fer les précipite en vert sale. Les carbonates, les arséniates et les oxalates solubles, donnent lieu à des précipités roses ou rouges, qui sont formés par du carbonate, de l'arséniate ou de l'oxalate de cobalt. Le phosphate de soude les précipite en bleu violet. L'infusion de noix de galle y détermine un précipité jaunâtre. Au chalumeau, ils colorent en bleu le borax et l'alumine.

Phosphate, CoO, PhO^5. — Il est d'une couleur bleue violacée, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide phosphorique; il est indécomposable au feu, décomposable par le charbon, par les alcalis et par les sulfures alcalins. Mêlé avec 8 parties d'alumine en gelée et chauffé dans un creuset, il donne un produit d'une belle couleur bleue, qui peut remplacer l'outre-mer, et qui a été découvert par M. Thénard. Pour obtenir ce produit, on grille la mine de cobalt de Tunaberg, de Saxe ou de Hongrie, afin de la priver de la majeure partie du soufre et de l'arsenic qu'elle renferme; on traite le produit par un excès d'acide azotique étendu d'eau, et on évapore le *solutum* presque jusqu'à siccité; on fait bouillir avec de l'eau la masse obtenue, pour dissoudre l'azotate de cobalt et séparer une certaine quantité d'arséniate de fer insoluble; on filtre et on verse du phosphate de soude dans la dissolution; il se forme sur-le-champ un précipité violet, qui est du phosphate de cobalt contenant du fer, du cuivre, etc.; on lave le précipité et on le met sur un filtre; lorsqu'il est encore en gelée, on en mêle 1 partie avec 8 parties d'alumine récemment précipitée, bien lavée et en gelée; on a la certitude que le mélange est parfait lorsqu'on n'aperçoit plus de points violets ni blancs; alors on le fait dessécher et on le chauffe pendant une demi-heure, jusqu'au rouge-cerise, dans un creuset de terre recouvert de son couvercle. On peut, au lieu d'une partie de phosphate de cobalt, employer avec égal succès ½ partie d'arséniate du même métal, que l'on se procure en versant de l'arséniate de potasse dans la dissolution azotique de cobalt obtenue comme je viens de le dire. (Voy., pour la composi-

tion d'autres bleus, le *Journ. de pharm.*, septembre 1834; note de M. Gaudin.)

Sulfate de cobalt cristallisé, $CoO\,SO^3, 7HO$.

DU NICKEL. Ni. **Équivalent** = 369,7.

Le nickel se trouve dans la nature à l'état d'oxyde, de sulfure et d'arséniure combiné ou non avec du sulfure, et de silicate, d'arséniate et d'arsénite; il fait partie de la plupart des pierres météoriques. Il est d'une couleur blanche argentine, très-malléable, et susceptible de se tirer en fils très-fins; il est assez tenace; son poids spécifique est de 8,666 quand il a été forgé, et de 8,279 lorsqu'il ne l'a pas été. Il est magnétique presque au même degré que le fer; il perd cette propriété lorsqu'on le chauffe entre 350° et 400°.

Soumis à l'action du *calorique*, il acquiert une couleur de bronze antique, et ne fond qu'avec la plus grande difficulté; cependant il est sensiblement volatil. S'il a le contact du gaz *oxygène*, et que la température soit assez élevée, il passe à l'état de protoxyde gris de cendre noirâtre, et il y a dégagement de lumière; il est également oxydé par l'air chaud; il ne paraît point agir sur ce gaz à la température ordinaire. Le *carbone* se combine avec le nickel par des moyens indirects (voy. *Gaz oléfiant*, p. 249). Le *phosphore* peut s'unir au nickel à l'aide de la chaleur, et donner un phosphure, $Ni^3\,Ph$.

Chauffé avec le *soufre*, il fournit deux sulfures, $Ni\,S$ et $Ni\,S^2$. Le *chlore*, le *brome* et l'*iode*, s'unissent très-bien au nickel, et donnent $Ni\,Cl$, $Ni\,Br$ et $NiCl$.

Le nickel n'éprouve aucune altération de la part de l'*eau* froide; mais à une température rouge, il la décompose. L'acide *sulfurique* concentré et bouillant l'attaque et le dissout; s'il est affaibli, l'eau est décomposée, il se dégage du gaz hydrogène, et le protoxyde de nickel formé se dissout dans l'acide, surtout si on élève la température. L'acide *borique* liquide ne l'attaque point. L'acide *azotique* concentré ou faible l'oxyde et le dissout à l'aide de la chaleur : il se dégage du gaz bioxyde d'azote. L'acide *chlorhydrique* agit sur lui comme l'acide sulfurique faible. Il peut s'allier avec plusieurs métaux; uni au *fer*, il constitue un alliage très-ductile avec lequel on fait des fourchettes, des cuillers, des couteaux, etc. Il entre pour une forte proportion dans les alliages connus sous les noms de packoud, de toutenague, de *maillechort*, d'*argentan*, etc. (voy. *Cuivre*). Tous ces alliages, destinés à remplacer l'argent, sont néanmoins d'un usage fort dangereux, à cause de la présence du cuivre qui en fait partie.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'acide azotique, qui le transforme en un azotate facile à reconnaître (voy. *Sels de nickel*).

Extraction. On chauffe à la lampe, dans un tube de verre, du protoxyde de nickel, que l'on fait traverser par un courant de gaz hydrogène qui s'empare de l'oxygène et laisse le métal en petites masses très-poreuses. On l'obtient pur et fondu en chauffant à un feu de forge, en vases clos, l'oxalate de nickel.

DES OXYDES DE NICKEL.

Protoxyde, NiO.— Il est d'un gris de cendre noirâtre, lorsqu'il ne contient pas d'eau; il n'a point de saveur; il n'est point décomposé par le feu. Il se dissout dans les acides minéraux et donne des *sels*; il est insoluble dans la potasse ou la soude; fondu avec le borax, il le colore en jaune-hyacinthe. Combiné avec l'eau, il constitue l'*hydrate de protoxyde de nickel*, grenu, cristallin, d'une couleur verte, légèrement blanchâtre, presque insipide, et soluble dans l'ammoniaque, avec laquelle il forme une liqueur bleue. Chauffé, cet hydrate perd l'eau, et passe au gris noirâtre. Il est formé de 78,71 de nickel et de 21,29 d'oxygène. On l'obtient par la précipitation d'un sel de nickel au moyen d'un alcali; on recueille le précipité, qui, étant chauffé, donne l'oxyde anhydre. Il joue le rôle d'acide avec les bases fortes.

Sesquioxyde, Ni^2O^3.— Il est d'un violet puce presque noir; mis dans les acides sulfurique et azotique, il perd une portion de son oxygène, et se dissout à l'état de protoxyde; l'acide chlorhydrique le transforme en chlore et en chlorure. Il est formé de 71,14 de nickel, et de 28,86 d'oxygène. Il est sans usages. On peut l'obtenir en faisant passer du chlore gazeux à travers de l'eau mêlée de protoxyde (voy. p. 496 pour la théorie).

Peroxyde. M. Thénard l'a préparé avec l'eau oxygénée et l'hydrate de protoxyde. Il est d'un vert sale et fort peu stable. Sa composition est inconnue.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE NICKEL.

Les sels de nickel privés d'eau sont jaunes ou fauves; ils sont verts lorsqu'ils sont combinés avec ce liquide. Ceux qui sont solubles dans l'eau ont une saveur d'abord sucrée et astringente, ensuite âcre et métallique. Ils sont précipités par la potasse ou par la soude; l'hydrate

vert, séparé, ne se dissout pas dans un excès d'alcali. L'*ammoniaque* les décompose, en précipite de l'oxyde hydraté, et le redissout si elle est employée en excès; le sel double résultant est bleu et ne cristallise point; on peut obtenir des sels doubles d'ammoniaque et de nickel avec moins d'ammoniaque; quelques-uns d'entre eux sont susceptibles de cristalliser, mais alors ils sont verts (Tupputi) (1). Le cyanure jaune de potassium et de fer y forme un précipité blanc jaunâtre, tirant insensiblement au vert. L'*infusum* alcoolique de *noix de galle* en sépare des flocons blanchâtres, solubles dans un excès de dissolution saline ou du réactif précipitant, mais qui reparaissent avec une couleur fauve foncée quand on sature la liqueur par un excès d'ammoniaque. Les sulfures précipitent les dissolutions de nickel en noir; le précipité est du sulfure de nickel; le gaz acide sufhydrique ne les précipite qu'autant qu'elles sont neutres, et surtout que l'affinité de l'oxyde de nickel pour l'acide est faible (voy. le *Tableau des précipités formés par l'acide sulfhydrique*, à la fin de ce volume).

DU CHROME. Cr. Équivalent = 333,5 (2).

Le chrome entre dans la composition des pierres tombées du ciel (aérolithes) et du fer natif de Sibérie, comme Laugier l'a prouvé le premier; il se trouve aussi à l'état d'oxyde et de chromate; l'*émeraude* contient 3,00 de cet oxyde; le fer chromé du Var et d'Amérique est formé d'oxyde de chrome, de sesquioxyde de fer, d'acide silicique et d'alumine; l'acide chromique fait partie du *rubis spinelle* et du *plomb rouge de Sibérie*. Le chrome a été découvert par Vauquelin, en 1797.

Il est solide, d'un blanc grisâtre, très-fragile, assez dur; son poids spécifique est de 5,900, suivant Klaproth; à — 15 ou à — 20°, il agit d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée. Il ne fond qu'avec la plus grande difficulté; lorsqu'il est fortement *chauffé*, il donne une masse poreuse, en partie granuleuse et en partie cristalline. Il n'agit sur le gaz *oxygène* et sur l'*air* qu'autant que la température est un peu au-dessous du rouge sombre : alors il se transforme en sesquioxyde vert. Parmi les corps simples non métalliques, l'*iode*, le *chlore*, le *brome*, le

(1) L'oxalate, le citrate et le tartrate acide de nickel, ne sont précipités par aucun de ces trois alcalis.

(2) D'après les dernières recherches de M. Lefort (voy. *Journ. de pharm.*, juillet 1850).

phosphore, le *soufre* et l'*azote*, sont les seuls que l'on ait combinés avec le chrome.

Protochlorure, $CrCl$. — Il est blanc, soluble dans l'eau, qu'il colore en bleu. On l'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec à travers du sesquichlorure chauffé au rouge.

Sesquichlorure, Cr^2Cl^3.—Il est en larges lames d'une couleur fleur de pêcher; il est presque insoluble dans l'eau froide; s'il est mêlé avec $1/_{10000}$ de son poids de protochlorure, il se dissout rapidement, et la liqueur est *verte* : ainsi rendu soluble, si on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on forme un *chlorhydrate de sesquichlorure* vert, déliquescent, $Cr^2Cl^3,3HCl,6HO$. On l'obtient anhydre en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange de sesquioxyde de chrome et de charbon.

Le chrome n'exerce point d'action sur l'*eau*, et fort peu ou point sur les acides. L'acide *azotique* n'en dissout que très-peu par une ébullition prolongée. L'acide fluorhydrique le dissout à l'aide de la chaleur, et il se dégage du gaz hydrogène. Il est susceptible de s'unir au fer, comme on peut s'en assurer en chauffant très-fortement dans un creuset brasqué un mélange d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome : l'alliage est dur, fragile, très-brillant; il s'allie également à l'*acier*, et le produit prend un beau *damassé* lorsqu'on le frotte avec l'acide sulfurique. Chauffé jusqu'au rouge à l'air avec des alcalis et surtout avec la potasse, le chrome se transforme en acide chromique qui s'unit à l'alcali, et donne naissance à un chromate. Il est sans usages.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'air au rouge sombre, qui le transforme en sesquioxyde vert, lequel donne, avec les acides, des sels facilement reconnaissables.

Extraction. On fait passer du gaz ammoniac sec à travers du sesquichlorure de chrome placé dans un tube de verre chauffé jusqu'au rouge; le chlorure est préalablement desséché à la température de 200 à 300° en vases clos. Le chrome ainsi obtenu est d'un brun de chocolat, et prend sous le brunissoir un éclat métallique. (Liebig, *Ann. de chim.*, novembre 1831.)

DES OXYDES DE CHROME.

Protoxyde, CrO. — On n'a pas pu l'isoler; il n'existe que dans les sels. Il est formé de 76,64 de chrome, et de 23,36 d'oxygène.

Sesquioxyde, Cr^2O^3. — On le trouve fort rarement dans la nature. *Anhydre*, il est d'un très-beau vert, très-difficile à fondre. Chauffé au

rouge vif, il perd une partie de son oxygène : maintenu au rouge sombre, au contact de l'air, il passe à l'état de bioxyde, CrO^2. Chauffé jusqu'au rouge brun avec du potassium ou avec de la potasse, et exposé à l'air, il en absorbe l'oxygène, et donne du chromate de potasse jaune-serin ; il se dissout difficilement dans les acides, à moins qu'il ne soit *hydraté ;* le chlorate de potasse le transforme en chromate de potasse, et il se dégage du chlore. On l'emploie pour colorer en vert la porcelaine et le verre, et pour en extraire le chrome. M. Lefort vient de prouver qu'il peut former avec l'eau quatre hydrates définis, constituant les oxydes de chrome, des modifications verte, bleue, violette et rouge, $Cr^2O^3,5HO$; $Cr^2O^3,6HO$; $Cr^2O^3,7HO$, et $Cr^2O^3,9HO$. Ces oxydes donnent avec les acides des sels qui correspondent à leurs modifications. (Voy., pour plus de détails, le *Journal de pharmacie,* juillet 1850.)

Le sesquioxyde de chrome donne, comme l'alumine et le sesquioxyde de fer, avec lesquels il est isomorphe, des *aluns* de chrome.

$KO, SO^3, Cr^2O^3, 3\,SO^3, 24\,HO$, employé en teinture.
$NaO, SO^3, Cr^2O^3, 3\,SO^3, 24\,HO$
$H^3Az, HO, SO^3, Cr^2O^3, 3\,SO^3, 24\,HO$

Préparation. On calcine au rouge, dans un creuset de terre fermé, parties égales de chromate de potasse et de soufre : celui-ci s'empare de l'oxygène de la potasse et d'une partie de celui qui entre dans la composition de l'acide chromique, en sorte que l'on obtient du protoxyde de chrome, du sulfate et du sulfure de potassium ; on lessive la masse verdâtre qui en résulte; on dissout dans l'eau le sulfate et le sulfure, et l'oxyde de chrome se précipite; il suffit de le laver plusieurs fois pour l'avoir pur (Lassaigne).

Bioxyde, CrO^2. — Il peut être considéré comme une combinaison d'acide chromique et de protoxyde de chrome $= CrO,CrO^3$.

Oxyde intermédiaire, Cr^3O^4.—Il est brun, et se change en sesquioxyde lorsqu'on le chauffe à l'air. On peut lui donner pour formule CrO,Cr^2O^3 (Péligot).

Acide chromique, CrO^3 (voy. p. 519). — Il correspond à l'acide ferrique.

Acide perchromique, Cr^2O^7. — Il correspond à l'acide permanganique. Il est incristallisable, d'un bleu très-pur, peu stable, et ne paraît pas se combiner aux bases énergiques (Barreswil).

DES SELS DE PROTOXYDE DE CHROME.

Ces sels, découverts par M. Péligot, sont peu stables, et se transforment rapidement en sels de sesquioxyde, au contact de l'oxygène de l'air.

DES SELS DE SESQUIOXYDE DE CHROME.

Ils existent sous trois modifications différentes : ils peuvent être verts, bleus, violets ou rouges; ces états isomériques dépendent de la nature de l'hydrate qui entre dans leur composition; si l'on sépare celui-ci, on peut reformer avec les acides des sels tout à fait correspondants à ces états (Lefort, voy. *Hydrates,* p. 518). Les sels de sesquioxyde de chrome ont une saveur douceâtre, astringente; leurs dissolutions précipitent en gris verdâtre par les alcalis (la potasse et la soude redissolvent le précipité); les carbonates alcalins et le phosphate de soude les précipitent en vert; le cyanure jaune de potassium et de fer et l'acide sulfhydrique ne les troublent point; les sulfures solubles en précipitent de l'hydrate de sesquioxyde, avec dégagement d'acide sulfhydrique; la noix de galle les précipite en brun; ils colorent le borax en vert foncé.

DE L'ACIDE CHROMIQUE. CrO^3.

L'acide chromique existe dans la nature combiné avec l'oxyde de plomb, et dans le rubis *spinelle.* Il cristallise en octaèdres oblongs hydratés, de couleur rouge *purpurine,* plus pesants que l'eau, doués d'une saveur âcre, styptique, et attirant l'humidité de l'air. Il devient presque noir quand on le chauffe, et finit par se décomposer en oxygène et en sesquioxyde. Il se dissout très-bien dans l'eau, à laquelle il communique sa saveur, sa *couleur,* et la propriété de rougir fortement l'*infusum* de tournesol. L'alcool froid le dissout bien; à chaud, il se produit de l'acide formique, de l'éther et du sesquioxyde de chrome.

L'acide chromique cristallisé se dissout en grande quantité dans l'acide sulfurique concentré, et donne des cristaux bruns, CrO^3, SO^3, HO. La dissolution, mêlée avec quelques gouttes d'eau, laisse précipiter de l'acide chromique; si l'on chauffe, il se dégage de l'oxygène, et l'on obtient du sulfate de sesquioxyde de chrome vert.

Caractères distinctifs. 1° Chauffé dans des vaisseaux fermés, l'acide chromique se décompose, et donne du gaz oxygène et du sesquioxyde de chrome vert; cette décomposition est plus rapide si l'acide est mêlé avec quelque corps avide d'oxygène. 2° Il est décomposé par l'acide

chlorhydrique à l'aide de la chaleur; il y a dégagement de chlore, formation d'eau et de sesquichlorure de chrome vert, d'où il suit que l'acide chlorhydrique est également décomposé; en effet l'oxygène de l'acide chromique se combine avec l'hydrogène de l'acide chlorhydrique pour former de l'eau, et il y a du chlore mis à nu. 3° L'acide *sulfureux* décompose l'acide chromique, absorbe une portion de son oxygène, et il en résulte du sulfate de sesquioxyde de chrome vert. 4° La dissolution de *protochlorure d'étain* transforme aussi l'acide chromique en oxyde vert qui se précipite. En général, tous les corps avides d'oxygène le décomposent en oxyde de chrome et en oxygène qui est absorbé par le corps réagissant.

Préparation. On dissout dans l'eau bouillante du bichromate de potasse, et pendant l'ébullition on ajoute une proportion d'acide sulfurique concentré, telle qu'elle puisse former du bisulfate de potasse avec la potasse du bichromate; le tout se prend par l'ébullition en une masse rouge et grenue, composée de bisulfate de potasse et d'acide chromique. On décante d'abord le liquide, qui renferme beaucoup d'acide chromique; et, comme le bisulfate est bien moins soluble que ce dernier, on délaye la masse grenue à plusieurs reprises dans de petites quantités d'eau froide, et l'on décante ce qui se dissout. On finit par avoir ainsi un résidu orangé de bisulfate de potasse, ne contenant plus que très-peu d'acide chromique; celui-ci se trouve, au contraire, dans les différentes dissolutions. On réunit celles-ci, on les concentre par l'évaporation, et l'on précipite l'acide chromique par l'acide sulfurique, tandis que le sulfate reste dissous à la faveur de l'acide sulfurique. On laisse égoutter l'acide chromique, on l'étend sur des briques, et on le fait cristalliser en le dissolvant et en évaporant à une douce chaleur. L'acide ainsi obtenu est en gros cristaux. (Bollez, *Journ. de pharm.*, mars 1846.)

DES CHROMATES.

Presque tous les chromates sont le produit de l'art : on ne trouve dans la nature que le chromate de plomb, un chromate double de cuivre et de plomb, et un chromate double de magnésie et d'alumine. Ils sont colorés en jaune s'ils sont neutres, et en rouge s'ils sont acides. La plupart de ceux des six dernières classes sont décomposés par le feu; l'acide chromique se trouve transformé en oxygène et en sesquioxyde de chrome vert. Ceux de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux, de strontiane, de magnésie, de nickel et de cobalt, sont solubles dans l'eau; les autres sont insolubles.

Caractères distinctifs. 1° Les chromates dissous précipitent en *jaune-serin* les sels solubles de plomb, en *rouge orangé* les sels de protoxyde de mercure, et en pourpre les sels d'argent : ces divers précipités sont formés par l'acide chromique et par les oxydes de plomb, de mercure ou d'argent. 2° Chauffés avec de l'acide chlorhydrique, les chromates sont décomposés, et l'on obtient du sesquichlorure de chrome vert, et du chlorure du métal qui constitue le chromate; il se dégage du chlore, et il se forme de l'eau : phénomènes faciles à expliquer, en se rappelant ce que j'ai dit lorsque j'ai parlé de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide chromique (voy. p. 520).

Composition et *préparation.* Dans les chromates neutres, la quantité de l'oxygène de l'acide est à celle de la base comme 3 : 1. Tous les chromates insolubles s'obtiennent par le troisième procédé (voy. p. 317).

Chromate de potasse, KO,CrO^3. — Il cristallise en prismes rhomboïdaux jaunes, d'une saveur fraîche, amère et désagréable, solubles dans la moitié de leur poids d'eau, à peine solubles dans l'alcool, inaltérables à l'air. L'acide chromique et les acides forts en précipitent du bichromate en cristaux rouges. Il n'est pas décomposé par la chaleur, à moins qu'on ne le mêle avec du charbon; mais il devient rouge. On l'emploie dans les fabriques de toiles peintes. Il préserve les substances végétales et animales de la putréfaction, il enlève même l'odeur infecte aux matières putrides. M. Jacobson l'a administré, comme émétique, à la dose de 5 à 10 centigrammes; appliqué à l'extérieur, il agit comme résolutif, et, s'il est concentré, comme caustique; il jouit de la propriété de faire brûler avec une forte et vive incandescence le chanvre, le coton, les cordes, les toiles : aussi s'en est-on servi pour faire des *moxas :* pour cela, on imbibe du papier joseph avec une dissolution faite avec 1 partie de ce sel et 16 parties d'eau.

Préparation. On l'obtient avec la mine de chrome du département du Var, qui est principalement composée d'oxyde de chrome, d'oxyde de fer, d'acide silicique, d'alumine et de magnésie. On fait rougir dans un creuset, pendant une demi-heure, un mélange de 2 parties de mine et d'une d'azotate de potasse; l'acide azotique est décomposé; son oxygène se porte sur les oxydes de chrome et de fer, qu'il transforme en acide chromique et en sesquioxyde de fer; il se dégage du gaz bioxyde d'azote; en sorte que l'on obtient une masse jaune, poreuse, formée de chromate de potasse, d'acide silicique, d'alumine, de sesquioxyde de fer et de magnésie. On casse le creuset pour mieux en retirer la matière, et on la fait bouillir, pendant un quart d'heure, dans dix ou douze fois son poids d'eau, qui dissout le chromate de potasse et une portion d'acide silici-

que et d'alumine : ces deux substances sont tenues en dissolution à la faveur de l'excès de potasse. On traite de nouveau le résidu par l'eau, pour lui enlever tout ce qui est soluble ; on filtre et on fait évaporer la liqueur ; l'acide silicique et l'alumine se déposent à mesure que la concentration a lieu : on laisse reposer pour filtrer de nouveau et faire cristalliser ; c'est par le moyen d'une seconde cristallisation que l'on parvient à débarrasser le *chromate de potasse* de tout l'acide silicique et de l'alumine (Grouvelle).

Bichromate de potasse, $KO,2CrO^3$. — Il cristallise en larges tables rectangulaires d'un rouge intense, solubles dans 10 parties d'eau froide, inaltérables à l'air, d'une saveur amère et métallique. Les corps avides d'oxygène décomposent plus facilement ce sel que le chromate neutre. En le traitant par un excès d'acide azotique, on forme du *trichromate* de potasse, $KO,3CrO^3$. Le bichromate est anhydre ; on l'obtient en décomposant le chromate neutre par l'acide azotique.

Bichromate de perchlorure de chrome (acide *chlorochromique*), $2CrO^3$, $CrCl^3$. — Il est le résultat de la réaction à une chaleur rouge de 17 p. de bichromate de potasse sur 10 p. de chlorure de sodium. Il est liquide, d'un rouge foncé, et bout à 121°. Il est à la fois un oxydant et un chlorurant énergiques.

Chromate de plomb, PbO,CrO^3. — Il est d'un très-beau jaune-serin, insoluble dans l'eau et peu soluble dans les acides ; les alcalis, employés en petite quantité, le transforment en chromate basique insoluble, rouge orangé, et en chromate d'alcali soluble. Chauffé avec l'acide chlorhydrique, il donne du sesquichlorure de chrome vert, soluble, et du protochlorure de plomb blanc peu soluble. On l'obtient en versant du chromate de potasse dans de l'acétate de plomb. Il est employé dans la peinture sur toile et sur porcelaine, pour faire des fonds jaunes, etc. Les chromates de plomb du commerce (jaune de chrome) contiennent plus ou moins de sulfate de chaux ou de sulfate de plomb.

Chromates de chlorures métalliques. — M. Péligot a fait connaître l'existence de bichromates dans lesquels un chlorure métallique remplace l'oxyde, et joue ainsi le rôle de base (voy. *Sels en général*, et *Journ. de pharm.*, juin 1833).

DU VANADIUM. V. Équivalent = 855,8.

Le vanadium a été découvert par Sefstrom, en 1830, dans un fer suédois remarquable par sa ductilité extraordinaire, qui se trouve a Jaberg en Suède ; son nom est dérivé de *Vanadis*, divinité scandinave. On

a reconnu depuis qu'il existe aussi à l'état d'acide vanadique dans la mine de plomb de Zimapan au Mexique et en Écosse.

Le vanadium est blanc, et ressemble beaucoup au molybdène lorsque sa surface est polie; il n'est point ductile et se laisse facilement réduire en poudre gris de fer; on ignore quel est son poids spécifique. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, et fortement négatif envers le zinc. Chauffé avec le contact de l'air, quand il est pulvérulent et qu'il a été réduit au moyen du potassium, il prend feu au-dessous du rouge, brûle sans vivacité, et donne un oxyde noir non fondu. Il n'est que très-difficilement attaqué par les acides sulfurique et chlorhydrique; l'acide azotique et l'eau régale le dissolvent facilement et donnent une liqueur bleue. Il est sans usages.

Extraction. On chauffe dans un creuset de platine l'acide vanadique avec du potassium; on dissout dans l'eau l'oxyde de potassium formé, et le vanadium reste.

DES OXYDES DE VANADIUM.

Protoxyde, VO. — Il ne se combine ni aux acides ni aux bases.

Bioxyde, VO^2. — *Hydraté,* il est blanc, soluble dans les acides, avec lesquels il donne des sels bleus. Il s'unit aussi aux bases, et produit des sels que l'on pourrait appeler *vanadites.*

Acide vanadique, VO^3.

Il est le produit le plus oxygéné du vanadium. Il est solide, couleur de rouille, insipide et inodore; il rougit le papier de tournesol. Il fond à la chaleur rouge et il peut cristalliser par le refroidissement sans se décomposer, ce qui le distingue de l'acide chromique. Il se dissout légèrement dans l'eau, qu'il colore en jaune clair; il s'unit avec les bases, avec lesquelles il donne des sels bien déterminés. Il se combine aussi avec les acides sulfurique, azotique, phosphorique, etc., et fournit des sels cristallisables jaunes ou rouges, se dissolvant par la chaleur. Le sulfate a pour formule $VO^3, 3SO^3$. On obtient l'acide vanadique en décomposant le vanadate d'ammoniaque par l'action de la chaleur : l'ammoniaque se volatilise, et l'acide reste.

DES SELS COMPOSÉS DE BIOXYDE DE VANADIUM ET D'UN ACIDE.

A peu d'exceptions près, ces sels sont d'un bleu d'azur; anhydres, ils sont ordinairement bruns, quelquefois verts. Ils sont doués d'une saveur astringente un peu douceâtre; la plupart sont solubles dans l'eau

et précipitables par la potasse et la soude en blanc grisâtre, qui passe au brun hépatique ; le précipité se redissout dans un excès d'alcali. Les carbonates les précipitent en gris-blanc. L'acide sulfhydrique ne les trouble point; les sulfures les précipitent en noir et redissolvent le précipité en prenant une belle couleur pourpre, si on les emploie en excès. Le cyanure jaune de potassium et de fer y occasionne un précipité jaune-citron qui verdit à l'air. L'infusion de noix de galle y produit un précipité bleu tellement foncé qu'il paraît noir.

DES MÉTAUX DE LA QUATRIÈME CLASSE.

Ces métaux absorbent de l'oxygène à la *température la plus élevée.* Leurs oxydes se comportent au feu comme ceux de la 3e classe. Ils ne décomposent pas l'eau à froid ni en présence des acides énergiques, mais ils la décomposent à la chaleur rouge; toutefois cette décomposition ne s'opère que lentement et difficilement par le bismuth, le plomb et le cuivre, alors même qu'ils ont été fortement chauffés. Ils ont une grande tendance à former avec l'oxygène des oxydes qui jouent le rôle d'acides. Ces métaux sont l'étain, le molybdène, le tungstène, l'antimoine, le tantale, le bismuth, le plomb et le cuivre.

DE L'ÉTAIN. Sn. Équivalent = 735,3.

L'étain se trouve en Allemagne, en Angleterre, à Banca, à Malaca; on a découvert dans le département de la Haute-Vienne une mine d'étain assez riche pour être exploitée avec succès : du moins tels sont les résultats de l'analyse qui en a été faite par Descostils. L'étain existe toujours à l'état d'oxyde ou de sulfure; celui du commerce contient ordinairement une petite quantité de plomb, de fer, de cuivre et d'arsenic.

Il est solide, d'une couleur semblable à celle de l'argent; il est plus dur et plus brillant que le plomb; il est assez malléable pour qu'on puisse en obtenir des lames minces, mais il se tire mal en fil : il a peu de ténacité, puisqu'un fil de 2 millimètres se brise sous un poids d'environ 24 kilogrammes; il a une odeur désagréable lorsqu'on le frotte entre les doigts; son poids spécifique est de 7,285; il a la singulière propriété de craquer quand il est plié, phénomène que l'on désigne sous le nom de *cri de l'étain. Chauffé* dans des vaisseaux fermés, il fond à 228°, et ne se volatilise pas; si on le laisse refroidir lentement, il cristallise

en prismes à huit faces. Chauffé au contact de l'*air* ou du *gaz oxygène*, il s'oxyde avec dégagement de calorique et de lumière, si la température est assez élevée, et donne d'abord du protoxyde, puis de l'acide stannique anhydre; à froid, ces gaz n'agissent pas sur ce métal, que je suppose parfaitement pur, car s'il contient du plomb, il ne tarde pas à être terni par leur contact.

Le gaz *hydrogène*, le *bore* et le *carbone*, n'exercent aucune action sur lui. Le *phosphore* se combine avec l'étain et donne un phosphure mou, de la couleur de l'argent, moins fusible que l'étain, susceptible de se transformer en acide phosphorique et en phosphate d'étain lorsqu'on le fait chauffer à l'air.

Le *soufre* s'unit avec l'étain et donne trois sulfures. Le *protosulfure anhydre*, SnS, existe dans la nature, combiné avec du sulfure de cuivre. Il est d'un gris bleuâtre, brillant, cristallisable en lames, indécomposable par le feu; il peut absorber de la vapeur de soufre et passer à l'état de bisulfure; on l'obtient en chauffant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de limaille d'étain et de soufre. S'il est *hydraté*, il est d'un brun-chocolat foncé, et soluble dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, avec dégagement d'acide sulfhydrique; on le prépare en précipitant par ce dernier gaz un *solutum* de protochlorure d'étain. Le *sesquisulfure*, Sn^2S^3, est jaune grisâtre foncé, décomposable, à une température très-élevée, en soufre et en protosulfure; on l'obtient en chauffant au rouge obscur le protosulfure avec le tiers de son poids de soufre jusqu'à ce qu'il ne distille plus de soufre. Le *bisulfure* (or mussif) *anhydre*, SnS^2, est en belles écailles jaunes, hexagones, volatiles, décomposables, à une chaleur rouge, en soufre et en protosulfure gris bleuâtre fixe. Chauffé avec le contact de l'air, il se change en acide sulfureux et en bioxyde d'étain. Il est inattaquable par les acides, excepté par l'eau régale, qui le transforme en sulfate d'étain. Il sert à frotter les coussins des machines électriques, et à bronzer le bois. On le prépare 1° directement; 2° en chauffant parties égales d'étain et de sulfure de mercure (cinabre): l'étain s'empare du soufre, et le mercure est mis à nu; 3° en mélangeant 7 parties de soufre, 6 p. de chlorhydrate d'ammoniaque, et 18 p. d'un alliage composé de 12 p. d'étain et de 6 de mercure; on réduit le mélange en poudre fine, on l'introduit dans un matras que l'on soumet pendant plusieurs heures à l'action d'une douce chaleur, et l'on obtient l'or mussif sous forme d'une masse jaunâtre, légère; il se produit en outre du sulfure de mercure et du protochlorure d'étain, qui se volatilisent avec l'excès de soufre et de sel ammoniac.

L'iode s'unit avec l'étain en deux proportions ; le protiodure, SnI, est peu soluble dans l'eau, et peut être chauffé au rouge sans se sublimer. Le periodure, SnI^2, est aisément décomposé par l'eau, et se sublime à 18° cent.

Si, après avoir élevé la température de l'étain, on le met en contact avec du chlore gazeux sec, il rougit, s'empare du gaz, et passe à l'état de *bichlorure* (*liqueur fumante de Libavius*). Il existe encore un autre composé de ce genre contenant moitié moins de chlore; je vais successivement étudier ces deux produits.

Protochlorure, SnCl (*hydrochlorate d'étain, sel d'étain*, etc.). — Il est le produit de l'art; on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres, mais le plus souvent il est sous forme d'aiguilles hydratées, SnCl, 2HO; si on le chauffe, il perd la majeure partie de son eau et se volatilise presque en entier au rouge naissant; cependant une portion d'eau se décompose et transforme une très-petite partie du chlorure en gaz acide chlorhydrique et en bioxyde d'étain. Le protochlorure sublimé *anhydre* offre une saveur styptique; il est fusible et soluble dans l'eau *légèrement acidulée* par l'acide chlorhydrique : en sorte que le *solutum* constitue alors un chlorhydrate de protochlorure d'étain; si l'eau n'était pas acidulée, ce protochlorure ne serait pas entièrement dissous. En effet, Berthollet a prouvé qu'alors il se décomposerait *en partie* en acide chlorhydrique et en protoxyde; celui-ci *se précipiterait* avec une portion de protochlorure (SnCl, SnO), et l'autre portion de protochlorure resterait dissoute dans l'acide chlorhydrique; il est inutile d'ajouter que le dépôt blanc-jaunâtre se dissoudrait dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Mis en contact avec l'air humide, le protochlorure en absorbe rapidement l'oxygène, et se transforme en bichlorure et en un composé de bichlorure et de bioxyde; l'eau aérée dans laquelle on le mettrait agirait de même. Le chlore le fait passer à l'état de bichlorure. Il désoxyde complétement on incomplétement presque tous les corps saturés d'oxygène, et passe à l'état de *bichlorure* ou de *bioxyde :* ainsi il change les sels de sesquioxyde de fer en sels de protoxyde, ceux de bioxyde de cuivre en protochlorure de cuivre, l'acide arsénique en acide arsénieux et même en arsenic, l'acide chromique en oxyde de chrome vert, l'acide permanganique en protoxyde; il sépare les métaux de la plupart des composés de mercure et d'or, de l'oxyde d'argent, des oxydes d'antimoine et de zinc. L'explication de ces phénomènes est toute simple : lorsque le protochlorure d'étain agit sur des corps très-oxydés qui ne contiennent point de chlore, il abandonne la moitié de son étain, et se change en bichlorure; tandis que l'étain abandonné absorbe l'oxygène

des corps oxydés et passe à l'état de bioxyde ; si les corps dont il s'agit contiennent du chlore, la portion d'étain abandonnée se transforme aussi en bichlorure. Le protochlorure d'étain joue le rôle d'acide vis-à-vis d'autres chlorures, avec lesquels il forme des composés cristallisables en prismes rhomboïdaux : tels sont les chlorures doubles d'étain et de potassium, d'étain et de baryum, d'étain et d'ammoniaque; d'autres chlorures doubles cristallisent en aiguilles. Le protochlorure d'étain sert comme mordant pour les couleurs violacées, il est employé à la préparation du pourpre de Cassius, etc. ; traité par l'acide azotique, il constitue la *composition d'étain* des teinturiers. M. Tauffier a proposé de l'employer pour conserver les substances animales, de préférence à toute autre matière. On n'en fait plus usage en médecine. Il agit comme les poisons irritants, et détermine la mort au bout de quinze à dix-huit heures, lorsqu'il est administré à la dose de 4 à 6 grammes. Le lait le décompose complétement et avec la plus grande rapidité, et doit être considéré comme son antidote.

Préparation. On l'obtient à l'état d'hydrate en faisant chauffer le métal, *très-divisé,* avec 4 parties d'acide chlorhydrique liquide et concentré; il est convenable d'agir dans une cornue à laquelle on adapte un récipient, pour ne pas perdre l'acide chlorhydrique qui se volatilise, et d'ajouter de temps en temps une petite quantité d'acide azotique : il se dégage du gaz hydrogène, et le chlore de l'acide se porte sur le métal. Le chlorure formé cristallise par le refroidissement ; on doit le conserver à l'abri du contact de l'air. On l'obtient anhydre en chauffant celui qui est hydraté, $SnCl, 2HO$.

Bichlorure d'étain, $SnCl^2$ (*liqueur fumante de Libavius*). — C'est un composé liquide, anhydre, transparent, doué d'une odeur piquante très-forte; il ne rougit pas le papier de tournesol parfaitement desséché. Chauffé dans des vaisseaux fermés, il se volatilise, et peut être distillé à 120° c. sans éprouver la moindre décomposition, pourvu qu'il ne renferme point d'eau ; car s'il en contient, celle-ci se décompose ; son hydrogène forme avec le chlore de l'acide chlorhydrique qui se volatilise, tandis que l'oxygène se combine avec l'étain et le transforme en bioxyde. Mis en contact avec l'air, ce liquide en absorbe rapidement la vapeur, et se précipite sous forme d'une fumée excessivement épaisse. Versé dans une grande quantité d'eau, il se dissout ; s'il est mêlé avec très-peu d'eau, il s'y combine rapidement, donne un hydrate cristallin, $SnCl^2, 5HO$, fait entendre un petit bruit, et il y a dégagement de beaucoup de calorique. Si on le fait bouillir avec de l'acide azotique, celui-ci est décomposé ; son oxygène se porte sur l'étain et forme de

l'oxyde qui se précipite, tandis que le gaz bioxyde d'azote qui résulte de cette décomposition se dégage avec le chlore du chlorure également décomposé. Le *spiritus Libavii* ne décolore pas le sulfate rouge de manganèse; le *chlore* ne perd point la propriété de décolorer l'indigo en se dissolvant dans ce liquide (Gay-Lussac). Il doit être conservé dans des flacons à l'émeri, dont le bouchon soit enduit d'une légère couche d'huile; sans cela on éprouve la plus grande difficulté à les déboucher.

Préparation. On l'obtient en faisant passer du chlore gazeux desséché à travers de l'étain chauffé presque au rouge. Si on veut l'avoir liquide, on sature de chlore un *solutum* aqueux de protochlorure d'étain.

Le *brome* se combine avec l'étain, avec dégagement de calorique et de lumière, et forme un *bibromure* blanc.

L'*azote* est sans action sur l'étain.

L'*eau* est décomposée par ce métal, dont la température a été élevée jusqu'au rouge: on obtient du gaz hydrogène et de l'acide stannique. Il n'altère point le gaz *oxyde de carbone;* il enlève l'oxygène au *protoxyde d'azote,* et il agit probablement de même sur le gaz bioxyde d'azote.

Il n'exerce aucune action sur l'acide *borique*. A une température élevée, il s'empare d'une portion d'oxygène du gaz acide *carbonique,* qu'il ramène à l'état de gaz oxyde de carbone. Il enlève l'oxygène à l'acide *phosphorique,* pourvu que la température soit assez élevée. Il n'agit pas à froid sur l'acide *sulfurique* concentré; mais si on chauffe le mélange, il y a décomposition d'une portion de l'acide, dégagement de gaz acide sulfureux, et production de sulfate d'étain. L'acide *sulfurique* très-étendu n'a aucune action sur lui; s'il n'est que moyennement affaibli et que l'on chauffe, il est décomposé, il se dégage du gaz sulfureux, il se dépose du soufre, et il se forme du sulfate de protoxyde d'étain ou d'acide stannique. On ne connaît pas l'action qu'exercent sur lui les acides *iodique* et *chlorique.* L'acide *sulfureux* liquide hydraté est décomposé par lui; il se dépose du soufre, et il se produit de l'hyposulfite de protoxyde soluble. L'acide *azotique monohydraté* n'agit pas sur lui: s'il est étendu d'un peu d'eau, l'action est des plus vives et des plus subites, même à froid, et il y a formation d'acide métastannique hydraté, $Sn^5O^{10}, 10HO$, insoluble dans l'acide azotique (Fremy), et d'azotate d'ammoniaque (voy. p. 274). Si l'acide *azotique* est plus étendu d'eau, et qu'on le fasse agir sur ce métal, l'eau et l'acide sont décomposés en partie, et il se forme de l'azotate de protoxyde d'étain et de l'azotate d'ammoniaque; il ne se dégage aucun gaz si on tient le vase dans l'eau froide pour empêcher la température de s'élever; le *solutum* jaune transparent ne tarde pas à déposer du protoxyde d'étain hydraté; d'où il suit que l'azotate de prot-

oxyde d'étain est peu stable. L'acide *azoteux* est rapidement décomposé par l'étain. Chauffé avec du gaz acide *chlorhydrique*, il s'empare du chlore et met l'hydrogène à nu; celui-ci a une odeur alliacée; si l'acide est liquide et concentré, la même action a lieu à froid, mais elle est légère, tandis qu'à chaud elle est sensiblement plus vive; il se produit du protochlorure d'étain susceptible de cristalliser. Il décompose également le gaz acide *sulfhydrique*, se combine avec le soufre, et met le gaz hydrogène à nu.

L'étain peut s'allier à plusieurs des métaux précédemment étudiés: tels sont le potassium, le sodium, le fer, etc. En faisant fondre 8 parties d'étain et 1 partie de fer, et en recouvrant le tout de verre pilé, on obtient un alliage cassant, fusible au-dessous de la chaleur rouge, que l'on peut employer pour étamer le cuivre et que l'on appelle étamage polychrome.

Le *fer-blanc* doit être considéré comme une lame de fer recouverte d'un *alliage* de fer et d'étain, sur lequel existe une couche d'étain non allié. Cet alliage offre une cristallisation manifeste, même à l'œil nu; mais on peut lui donner une apparence cristalline plus prononcée et un chatoiement fort agréable, lorsqu'on le traite convenablement par les acides. La découverte de cet art, qui constitue le *moiré métallique*, est due à M. Alard.

Procédé. On fait chauffer légèrement une feuille de fer-blanc (celui d'Angleterre doit être préféré), on l'humecte partout avec une éponge trempée dans un mélange acide (1); le moiré se forme en moins d'une minute; on trempe la feuille dans l'eau froide, et on la lave en la frottant légèrement avec un peu de coton ou la barbe d'une plume imprégnée d'eau de rivière, et mieux d'eau distillée contenant une cuillerée d'acide par litre; il importe que ce lavage soit pratiqué au moment convenable, c'est-à-dire lorsqu'on aperçoit quelques taches grises et noires se former : après avoir lavé la feuille, on la laisse sécher. Dans le cas où on ne voudrait pas la vernir de suite, on la recouvrirait d'une couche un peu épaisse de gomme arabique dissoute dans l'eau. Les nuances que l'on voit sur le *moiré* sont dues à des vernis colorés et transparents. — *Théorie.* Le fer-blanc, dès le moment de sa formation, offre

(1) Voici les mélanges les plus convenables, d'après M. Herpin, de Metz: 1° 2 parties d'acide azotique, 2 d'acide chlorhydrique, 3 ou 4 d'eau distillée; 2° parties égales d'eau et d'acides azotique, chlorhydrique et sulfurique; 3° 4 parties d'acide azotique, 1 de chlorhydrate d'ammoniaque; 4° 4 parties d'acide azotique, 1 de chlorure de sodium, 2 d'eau distillée.

une cristallisation visible même à l'œil nu, mais qui, étant recouverte d'une couche d'étain sans forme régulière, plus épaisse que celle que l'on met ordinairement sur le fer-blanc, ne s'aperçoit bien que lorsque cette couche a été enlevée par les acides.

Caractères distinctifs de l'étain. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'acide azotique, qui le transforme en acide métastannique hydraté blanc, insoluble dans l'acide azotique; 3° cet acide dissous dans l'acide chlorhydrique donne un sel de bioxyde (voy. *Sels de bioxyde*).

Usages de l'étain. L'étain est employé dans la préparation de l'alliage des cloches et des canons, de l'or mussif, de la potée et des divers sels d'étain; on s'en sert pour étamer le cuivre, pour faire la soudure des plombiers, pour mettre les glaces au tain, etc. Il est regardé par plusieurs médecins comme vermifuge, et administré comme tel en limaille, à la dose de 4 à 24 grammes, dans quelques cuillerées d'un liquide anthelminthique; on l'a préconisé dans la lèpre; enfin il entre dans la composition antihectique de Poterius, et dans le *lilium* de Paracelse. On a abandonné depuis longtemps les pilules antihystériques, joviales et autres, dont l'étain ou quelques-uns de ses sels faisaient la base.

Extraction. On n'exploite guère que les mines d'acide stannique: on commence par les bocarder pour les séparer de la gangue ou des terres avec lesquelles elles sont mêlées; on y parvient facilement en faisant couler sur la mine, posée sur une planche légèrement inclinée, de l'eau qui n'entraîne que la gangue, beaucoup plus légère que le minerai; puis on mélange celui-ci avec du charbon mouillé et un peu de chaux éteinte, et on l'introduit dans un four appelé four à manche, qui porte trois ouvertures: l'une supérieure, par laquelle on charge le fourneau; l'autre, placée inférieurement, donne passage au tuyau d'un soufflet, et la troisième enfin, placée aussi à la partie inférieure, permet à l'étain réduit de couler et de se condenser dans un bassin placé à côté du four. Si la mine contient des sulfures de fer et de cuivre, on la grille pour transformer ces sulfures en sulfates de fer et de cuivre, et en oxydes de fer, de cuivre et d'étain; on traite ces produits par l'eau, qui ne dissout que les sulfates; on lave les oxydes sur des tables légèrement inclinées: ceux de fer et de cuivre, plus légers que celui d'étain, sont entraînés; celui-ci reste donc presque pur; s'il contenait encore de l'oxyde de fer, on séparerait ce dernier au moyen du barreau aimanté. L'oxyde d'étain ainsi obtenu est traité par le charbon, comme je viens de le dire.

On prépare l'étain *très-pur* en recouvrant d'une couche d'eau une dissolution concentrée et refroidie de protochlorure d'étain du commerce, et en y plongeant une lame d'étain jusqu'à la partie inférieure du vase;

au bout de quelques heures, l'étain se dépose sur cette lame sous forme de beaux cristaux : ici le protochlorure a été décomposé par le faible courant électrique déterminé par l'immersion de l'étain dans les deux couches superposées de protochlorure d'étain et d'eau.

DES OXYDES D'ÉTAIN.

On connait trois oxydes d'étain, le protoxyde, le bioxyde (acide *stannique*), et l'acide *métastannique*.

Protoxyde, SnO. — Il est le produit de l'art. A l'état *anhydre*, il est brun, noir, rouge, ou couleur olive, suivant la manière dont il a été préparé ; il est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues, et facilement soluble dans les acides ; l'oxygène de l'air à chaud le fait brûler comme de l'amadou, et le transforme en acide stannique. On l'obtient en déshydratant l'*hydrate* de protoxyde par une ébullition dans l'ammoniaque (il est olive) ou par l'évaporation dans le vide d'une dissolution de ce même hydrate dans la potasse (il est noir), ou bien en calcinant le protoxyde hydraté à l'abri du contact de l'air.

A l'état d'*hydrate*, SnO, HO, il est blanc, indécomposable par le feu ; il absorbe facilement le gaz oxygène pur ou celui qui est contenu dans l'air, et passe à l'état de bioxyde ; cette absorption a même lieu avec dégagement de calorique et de lumière lorsque la température est assez élevée. Il ne peut point se transformer en carbonate à l'air. Traité par la potasse liquide, il se dissout ; et si la potasse est en excès, et qu'on évapore rapidement la liqueur, il se décompose en acide stannique, qui reste combiné avec l'alcali, et en étain métallique ; si, au contraire, la proportion d'alcali est faible, et que l'on concentre la liqueur sous le récipient d'une machine pneumatique, la potasse *déshydrate* le protoxyde d'étain et celui-ci se précipite à l'état *anhydre* (Frémy). Il est formé de 88,03 d'étain et de 11,97 d'oxygène. On l'obtient en décomposant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque, et en lavant le précipité.

Il existe une modification *brune* du protoxyde d'étain. Pour l'obtenir on met l'hydrate de protoxyde blanc en digestion à une température de 56°, avec une dissolution de protoxyde d'étain dans l'acide acétique, contenant un léger excès d'acide, et d'une densité de 1,66 environ ; le protoxyde passe alors à l'état de grains durs et lourds, qui donnent une poudre d'un brun verdâtre ; ces grains s'enflamment quand on les chauffe et noircissent aisément au soleil. Ils se comportent avec les réactifs comme le protoxyde ordinaire (Roth, *Journ. de pharm.*, août 1847).

Bioxyde (acide stannique), SnO^2, HO. — On le trouve souvent dans la nature; il existe en Angleterre, en Espagne, en Bohême, en Saxe, à Banca, à Malaca, etc. Il est blanc, passe au jaune à une chaleur rouge, et il est déshydraté; il est infusible, indécomposable au feu, et ne peut plus absorber d'oxygène. Il se combine avec les bases et donne des stannates; en s'unissant aux acides, il ne fournit point de sels, mais bien des combinaisons des deux acides; toutefois il se dissout dans les acides sulfurique et azotique étendus d'eau. On se sert de l'acide stannique naturel pour extraire le métal. Il entre dans la composition de la potée, préparation dont on fait usage pour polir les glaces, et qui est presque entièrement formée d'acide stannique et de protoxyde de plomb. On l'obtient en décomposant un stannate soluble par un acide.

Acide métastannique, $Sn^5O^{10}, 5HO$.—Lorsqu'on décompose le perchlorure d'étain par un carbonate insoluble, ou que l'on traite l'étain par l'acide azotique, on obtient l'acide métastannique, que l'on a confondu à tort avec l'acide stannique : en effet, il peut former avec l'eau trois hydrates. En présence d'un grand excès d'alcali, il donne des métastannates neutres, en général incristallisables, qui ont pour formule $Sn^5O^{10}, MO, 4HO$, tandis que les stannates sont représentés par SnO^2, MO. Les premiers sont toujours hydratés et se décomposent en acide et en base lorsqu'on les déshydrate; tandis que les stannates peuvent, comme tous les autres sels, être amenés à l'état anhydre, sans se décomposer. L'acide métastannique est blanc, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et sulfurique étendus. Les métastannates de potasse et de soude peuvent être obtenus sous forme de beaux cristaux.

Oxyde d'étain intermédiaire $= Sn^2O^3$, ou bien SnO, SnO^2. — Lorsqu'on traite à froid l'acide stannique par du protochlorure d'étain, l'acide prend immédiatement une teinte jaune orangée : c'est l'oxyde intermédiaire ou le stannate de protoxyde d'étain; il reste en dissolution de l'acide chlorhydrique, d'où il suit que l'eau a été décomposée (Frémy, *Journ. de pharm.*, année 1842, et mars 1847).

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Les dissolutions salines d'étain peu oxydé ont une saveur astringente, métallique, désagréable; elles rougissent le tournesol; exposées à l'air, elles se troublent, absorbent de l'oxygène, et donnent un précipité qui contient du bioxyde. Suivant M. Bouquet, qui a étudié le sulfate, le tartrate et l'oxalate de protoxyde d'étain, ces sels ne se peroxyderaient pas d'une manière sensible au contact de l'air; le *chlore* les transforme en

sels de bioxyde (voy. *Action du chlore sur les sels de protoxyde de fer*). L'acide sulfureux est décomposé par elles, leur cède de l'oxygène, et il y a du soufre précipité. Les monosulfures de potassium et de sodium y font naître un précipité couleur de chocolat, et non pas blanc sale, comme on le dit; l'acide sulfhydrique les décompose, et en précipite un sulfure couleur de chocolat. La *potasse,* la *soude* et l'*ammoniaque,* donnent un précipité blanc de protoxyde, soluble dans un excès de potasse et de soude; par l'ébullition, ces dissolutions se décomposent en étain métallique et en stannates de potasse ou de soude. Le chlorure d'or les précipite en pourpre; le bichlorure de mercure y fait naître un précipité blanc de protochlorure de mercure, qui devient gris aussitôt, parce qu'il est réduit à l'état métallique. Le cyanure de potassium et de fer les précipite en blanc. Le zinc et le plomb en séparent l'étain. L'eau, en grande quantité, les décompose et en précipite un sous-sel blanc; la dissolution renferme un sel acide.

DES SELS DE BIOXYDE D'ÉTAIN.

Le *bichlorure* (1) ne se trouble pas par son exposition à l'air, ni par son mélange avec le chlore, l'acide sulfureux, les acides azotique, azoteux, etc.; il a une saveur métallique très-désagréable. Les sulfures solubles et l'acide sulfhydrique *concentré* en précipitent du bisulfure d'étain hydraté *jaune,* soluble dans l'ammoniaque, mais beaucoup moins que le sulfure d'arsenic; la dissolution ammoniacale perd sa couleur jaune et peut rester d'un blanc très-légèrement laiteux, ce qui tient à la présence d'un peu de bioxyde d'étain que l'acide sulfhydrique n'a point décomposé, et que l'ammoniaque ne dissout point. La *potasse,* la soude et l'ammoniaque, en séparent le bioxyde, qui se dissout très-facilement dans un excès de potasse ou de soude. Le cyanure jaune de potassium et de fer le précipite en blanc. Le zinc en sépare l'étain.

On vend dans le commerce un *sel d'étain* que l'on emploie beaucoup dans les manufactures, et qui est composé de protochlorure d'étain et d'un sel ferrugineux; il diffère du protochlorure par les propriétés suivantes: l'eau distillée ne le dissout jamais entièrement, ce qui dépend de l'insolubilité du sous-bichlorure qu'il contient; les sulfures de potassium, de sodium et d'ammoniaque, en précipitent une poudre noirâtre,

---

(1) Les caractères dont je vais parler se rapportent tous au bichlorure d'étain, le seul sel au *maximum* que l'on connaisse.

tandis que le précipité qu'ils forment dans le protochlorure a la couleur du chocolat, etc. On se sert de ce sel d'étain dans les manufactures de porcelaine pour faire le pourpre de Cassius (voy. art. *Or*), et dans les fabriques de toiles peintes, comme je le dirai par la suite.

DU MOLYBDÈNE. Mo. Équivalent = 598,5.

On n'a jamais trouvé ce métal à l'état de pureté : il existe dans la nature, à l'état de sulfure et de molybdate; mais ces produits sont excessivement rares.

Le molybdène fondu est blanc, semblable à de l'argent mat, et susceptible d'être poli; son poids spécifique est de 8,615 à 8,636; il est cassant, quoiqu'il s'aplatisse un peu sous le marteau avant de se fondre.

Il a été regardé pendant longtemps comme infusible; mais on est parvenu à le séparer du sulfure, et à le fondre soit à une température excessivement élevée dans nos fourneaux, soit à l'aide du chalumeau à gaz (Clarke). Chauffé jusqu'au rouge naissant avec le contact de l'air, il se transforme d'abord en oxyde brun, qui finit par devenir bleu. Si on élève davantage la température, il se change en acide molybdique, qui se vaporise et cristallise en refroidissant. Il n'est pas altéré par l'air froid.

La plupart des corps simples non métalliques s'unissent avec le molybdène.

Le molybdène peut s'allier avec un très-grand nombre de métaux, mais aucun des alliages qu'il forme n'est employé.

Extraction. On décompose l'acide molybdique dans un creuset brasqué, comme je l'ai dit en parlant du manganèse (voy. p. 463).

DES OXYDES DE MOLYBDÈNE.

Protoxyde, MoO. — Il est le produit de l'art; il est d'un brun cuivreux, difficile à fondre, et susceptible d'absorber le gaz oxygène à une température élevée, et de se transformer en partie en bioxyde et en partie en acide molybdique : il se dissout dans les acides lorsqu'il est hydraté. On l'obtient sous ce dernier état en dissolvant un molybdate alcalin dans de l'acide chlorhydrique, l'acide molybdique précipité ne tarde pas à être redissous; on plonge alors dans la liqueur une lame de zinc, qui la transforme en chlorure de zinc et en protochlorure de molybdène; il suffit de traiter cette liqueur avec précaution par l'ammo-

niaque, jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, pour obtenir un précipité de *protoxyde*.

Bioxyde, $Mo\,O^2$. — Anhydre, il est cristallin, d'un brun rougeâtre, et devient vert à l'air en passant à l'état de molybdate de protoxyde de molybdène. Il est un peu soluble dans l'eau et il rougit faiblement le tournesol. On l'obtient en décomposant par la chaleur, en vases clos, le molybdate d'ammoniaque.

Acide molybdique, $Mo\,O^3$. — Il est en aiguilles soyeuses, blanches, brillantes, fusibles, jaunissant par la calcination, se volatilisant lorsqu'on les chauffe à l'air, peu solubles dans l'eau froide. Sa dissolution rougit le tournesol et est ramenée à l'état d'oxyde bleu *intermédiaire* par les métaux, les acides et les sels avides d'oxygène. Il forme avec les bases deux séries de sels, $RO, Mo\,O^3$ et $RO, 2\,Mo\,O^3$. Il se combine aussi avec le bioxyde de molybdène, et donne des oxydes intermédiaires qui présentent de belles teintes bleues ou vertes; l'acide connu autrefois sous le nom d'acide *molybdeux* n'est qu'un de ces oxydes. On obtient l'acide molybdique en traitant à chaud le sulfure de molybdène par l'eau régale.

DES SELS DE PROTOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Ces sels sont fort peu connus. Ils sont noirs ou pourpres, d'une saveur astringente, sans arrière-goût métallique; leurs dissolutions précipitent en brun par la potasse, la soude, l'ammoniaque, et par le sesquicarbonate d'ammoniaque (ce dernier redissout le précipité), en brun par le cyanure de potassium et de fer, et en noir par l'acide sulfhydrique.

DES SELS DE BIOXYDE DE MOLYBDÈNE.

Ils sont rouges quand ils sont hydratés, et presque noirs s'ils sont anhydres, d'une saveur astringente métallique; leurs dissolutions précipitent, par les alcalis, du bioxyde couleur de rouille; les carbonates et les bicarbonates y forment un précipité qu'ils peuvent redissoudre s'ils sont employés en excès; le cyanure jaune de potassium et de fer les précipite en brun foncé; l'acide sulfhydrique y forme lentement un précipité brun; une lame de zinc en sépare du protoxyde noir mêlé d'un peu d'oxyde de zinc.

DU TUNGSTÈNE (SCHEELIUM, SCHEELIN, WOLFRAM). W. Équiv. = 1188,4

On trouve le tungstène à l'état de *tungstate de chaux* et de *tungstate double de manganèse et de fer* : ce dernier est plus commun que les au-

tres, et constitue le wolfram. Le tungstène est solide, d'un blanc grisâtre comme le fer, très-brillant, très-dur, inattaquable par la lime, et fragile ; son poids spécifique est, suivant MM. d'Elhuyart, de 17,6.

Il ne paraît pas avoir été fondu, même à la température de 170° du pyromètre de Wedgwood ; on peut pourtant, lorsqu'il a été ainsi chauffé, l'obtenir par le refroidissement en petits cristaux d'une forme indéterminée (Vauquelin). Il n'agit sur le gaz *oxygène* et sur l'*air* qu'à une température élevée : alors il brunit, s'oxyde avec flamme, et passe à l'état d'acide tungstique. Il décompose l'*eau* à la chaleur rouge, et donne aussi de l'acide tungstique. L'acide sulfurique concentré à chaud et l'acide azotique le transforment également en acide tungstique. L'acide chlorhydrique n'agit pas sensiblement sur lui.

Préparation. On obtient le tungstène en traitant l'acide tungstique par l'hydrogène sec à une température très-élevée. Pour préparer cet acide, on fait chauffer, pendant deux heures, 1 partie de wolfram pulvérisé et séparé de sa gangue (mine composée principalement d'acide tungstique, d'oxyde de fer et d'oxyde de manganèse) avec cinq ou six fois son poids d'acide chlorhydrique liquide, qui dissout les oxydes de fer et de manganèse, et laisse l'acide tungstique sous forme d'une poudre jaune; mais il est mêlé avec un peu de gangue et avec du wolfram non décomposé; on le lave, et on le fait dissoudre à froid dans l'ammoniaque; on filtre et on évapore le tungstate qui a été produit; lorsqu'il est sec, on le chauffe dans un creuset pour en volatiliser l'ammoniaque, et l'acide reste pur.

DES OXYDES DE TUNGSTÈNE.

Oxyde, WO^2. — Il est noir, pulvérulent, s'il a été préparé en décomposant l'acide *tungstique pulvérulent* par l'hydrogène; tandis qu'il est d'un rouge de cuivre foncé, si cet acide était cristallisé. Chauffé à l'air, il passe à l'état d'acide tungstique en brûlant comme de l'amadou. Il est insoluble dans les acides. Il donne, avec une dissolution concentrée de potasse, du tungstate de potasse; l'eau est décomposée pour transformer l'oxyde en acide tungstique. On l'obtient en décomposant l'acide tungstique à une température modérée par l'hydrogène sec.

Acide tungstique, WO^3. — Il est pulvérulent, d'un jaune-paille, insipide, insoluble dans l'eau et dans les acides, sans action sur le tournesol, soluble dans les liqueurs alcalines et dans l'ammoniaque, quand il n'a pas été calciné. La chaleur, la lumière et les matières organiques, le ramènent à l'état d'*oxyde bleu intermédiaire*. D'après M. Laurent, il existe

plusieurs *hydrates* de l'acide tungstique, qui forment avec l'ammoniaque des sels correspondants à ces hydrates.

Oxyde bleu intermédiaire, WO^3,WO^2. — Il est le résultat de la réduction partielle de l'acide tungstique par le zinc, dans une liqueur qui contient de l'acide chlorhydrique.

DES TUNGSTATES.

Les tungstates sont tous le produit de l'art, excepté ceux de chaux et de fer : aucun n'est employé. Ils sont, pour la plupart, indécomposables par le feu : il n'y a guère que ceux dont les oxydes se réduisent par la chaleur qui se décomposent. Presque tous sont insolubles dans l'eau. Ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui se dissolvent dans l'eau, sont précipités à froid par les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, etc.; le précipité est blanc, et composé de beaucoup d'acide tungstique, d'une portion de l'oxyde du tungstate, et d'un peu de l'acide précipitant; si, au lieu d'agir à froid, on fait chauffer le mélange, on n'obtient que de l'acide tungstique jaune. Le zinc, le fer et le protochlorure d'étain, transforment les tungstates que l'on a rendus acides en oxyde bleu intermédiaire.

DE L'ANTIMOINE (RÉGULE D'ANTIMOINE). Sb. Équiv. = 806,5.

L'antimoine se trouve, 1° à l'état natif au Hartz, en Hongrie, près de Grenoble, en Bretagne et à Salhberg en Suède; 2° combiné avec l'oxygène, 3° uni au soufre, 4° enfin combiné à la fois avec l'oxygène et avec le soufre.

L'antimoine est un métal solide, d'une couleur blanche bleuâtre, brillante, semblable à celle de l'argent ou de l'étain, qui ne se ternit que très-peu à l'air; sa texture est lamelleuse, sa dureté assez grande; il est très-cassant et facile à pulvériser; frotté entre les doigts, il leur communique une odeur sensible; son poids spécifique varie de 6,702 à 6,86 (1).

(1) On doit à Sérullas un travail important sur l'antimoine et ses préparations, dont voici les principaux résultats : 1° L'antimoine, lors même qu'il a été fondu plusieurs fois, le sulfure, les oxydes et le verre de ce métal, le *crocus metallorum,* etc., contiennent de l'*arsenic,* à moins que ces produits n'aient été obtenus avec le sulfure d'antimoine du département de l'Allier, qui ne renferme pas d'arsenic. L'émétique et le beurre d'antimoine sont les seules prépara-

Chauffé dans des vaisseaux fermés, il entre en fusion à 450°, et, si on le laisse refroidir lentement, il forme un culot dont la surface offre une cristallisation que l'on a comparée aux feuilles de fougère; il n'est volatil qu'au rouge blanc, d'après Berzelius. A la température ordinaire, il n'agit ni sur le gaz *oxygène* ni sur l'*air* atmosphérique parfaitement secs : il paraît, au contraire, absorber une très-petite quantité d'oxygène, si ces gaz sont humides; mais si on élève la température jusqu'au-dessous de l'incandescence, il passe à l'état de sous-oxyde brun (mélange d'antimoine et de protoxyde); si on le chauffe plus fortement, il se transforme en protoxyde blanc (fleurs d'antimoine) mêlé à de l'antimoniate de protoxyde d'antimoine, et il y a dégagement de calorique et de lumière, comme on peut s'en assurer en faisant fondre 8 à 10 grammes de ce métal dans un creuset, et en le versant d'une certaine hauteur sur une table ou sur le carreau; il se divise alors en une multitude de petits globules rouges enflammés, qui passent à l'état d'oxyde que l'on voit se volatiliser dans l'air sous forme d'une fumée blanche, inodore lorsque l'antimoine est pur, mais qui répand une odeur d'ail quand il contient de l'arsenic. Le *bore* et le *carbone* n'exercent point d'action sur l'antimoine.

L'*hydrogène* à l'état naissant, en contact avec l'antimoine, se combine avec lui et donne un hydrure d'antimoine, SbH^3, gazeux, incolore, inodore, insoluble dans l'eau, décomposable *à la chaleur rouge* en antimoine et en hydrogène, brûlant au contact de l'air avec une flamme bleuâtre, et laissant déposer une légère couche d'une poudre grisâtre d'antimoine métallique, si l'air est mélangé en petite quantité avec le gaz, et donnant au contraire de l'oxyde d'antimoine blanc pulvérulent et de l'eau, si l'air est en excès. Lorsque le gaz est enflammé sous forme de jet et qu'on refroidit la flamme par l'interposition d'un corps froid tel qu'une capsule, on voit de suite apparaître à la surface de ces corps des *taches brillantes* métalliques d'antimoine, que l'on ne saurait confondre avec celles que produit l'arséniure d'hydrogène, surtout si l'on a recours aux réactifs

tions antimoniales où l'arsenic n'existe pas. 2° On peut démontrer ce fait en traitant l'une ou l'autre de ces substances par le bitartrate de potasse, à une température élevée; on obtiendra un alliage de potassium et d'antimoine (voy. *Bitartrate de potasse*, t. II) qui contiendra de l'arsenic, si la préparation antimoniale en renfermait, et il suffira de mettre cet alliage en contact avec l'eau pour donner naissance à de l'*arséniure d'hydrogène gazeux*, facile à reconnaître. D'après M. Meyer, il est possible de séparer complétement l'arsenic de l'antimoine (voyez la note de la p. 544).

propres à distinguer l'antimoine de l'arsenic (voy. ma *Médecine légale*, t. III, 4e édition).

Ce gaz n'est jamais pur, il est toujours mélangé d'hydrogène libre. Le chlore le décompose en produisant de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'antimoine blanc. L'azotate d'argent l'absorbe et le décompose.

On l'obtient en traitant un alliage de zinc et d'antimoine par l'acide sulfurique hydraté; l'eau est décomposée, son oxygène se porte sur le zinc, qui s'unit à l'acide sulfurique, tandis que l'antimoine à l'état naissant se combine avec l'hydrogène; on le recueille sur le mercure.

Le *phosphore* peut, à l'aide de la chaleur, s'unir directement à l'antimoine, et donner un phosphure blanc, brillant, cassant, susceptible de se transformer en acide phosphorique et en oxyde d'antimoine lorsqu'on le chauffe à l'air ou avec le gaz oxygène.

Le *soufre* jouit aussi de la propriété de se combiner avec l'antimoine à l'aide de la chaleur, et de former un *protosulfure,* Sb^2S^3, dont l'histoire me paraît assez importante pour lui consacrer un article. Il existe encore un autre sulfure d'antimoine désigné sous le nom d'acide *sulfantimonique,* Sb^2S^5, que l'on obtient en faisant passer du gaz acide sulfhydrique à travers une dissolution d'antimoniate de potasse dans l'acide chlorhydrique ou à travers du perchlorure acide d'antimoine. Il est d'un jaune très-vif s'il est hydraté, et décomposable, par la chaleur, en soufre et en protosulfure.

L'antimoine se combine avec l'*iode* à l'aide de la chaleur, et fournit un protiodure, Sb^2I^3, d'un rouge foncé, décomposable par l'eau en acide iodhydrique et en oxyde d'antimoine ioduré. Le *brome* s'unit à l'antimoine avec dégagement de calorique et de lumière, et donne un bromure, Sb^2Br^3, qui se liquéfie à 90+0°, et qui bout à 270°. Il est en aiguilles incolores, déliquescentes.

Lorsqu'on projette de la poudre de ce métal dans du *chlore* gazeux, celui-ci est absorbé et solidifié; il se produit du *perchlorure* d'antimoine, Sb^2Cl^5, incolore, fumant, et il y a dégagement de calorique et de lumière. Il existe trois chlorures d'antimoine, dont deux correspondent par leur composition au protoxyde et à l'acide antimonique; ils décomposent l'eau de manière à donner de l'acide chlorhydrique et l'oxyde correspondant. Le *protochlorure,* Sb^2Cl^3, est ordinairement sous forme d'une masse épaisse, graisseuse, incolore, qui attire l'humidité de l'air en acquérant une couleur jaune, et que l'on a désignée sous le nom de *beurre d'antimoine liquide;* il est demi-transparent, d'une causticité extrême, susceptible de cristalliser en prismes tétraèdres lorsqu'on le fait fondre et qu'on le laisse refroidir lentement, et fusible au-dessous

de 100° c. Quand le protochlorure a ainsi attiré l'humidité de l'air, il forme un liquide dense, très-caustique, qui n'a rien laissé précipiter, et qui est d'un emploi facile. Il se décompose, au contraire, lorsqu'on le met tout à coup en contact avec une grande quantité d'eau *froide,* et fournit un liquide composé d'acide chlorhydrique et d'un peu d'oxychlorure d'antimoine, et un précipité blanc formé d'oxychlorure d'antimoine (poudre d'Algaroth, $Sb^2Cl^3,2Sb^2O^3,HO$), qui se dépose sous forme de petites paillettes brillantes. (Voy. *Oxychlorure,* p. 541.) Si l'eau était *chaude,* on obtiendrait un oxychlorure en cristaux denses et brillants, $Sb^2Cl^3,5Sb^2O^3$. Le beurre d'antimoine est employé en médecine comme caustique, on s'en sert contre la morsure des animaux venimeux; les armuriers en font usage pour bronzer les canons de fusil. On l'a préparé pendant longtemps en faisant chauffer, dans un appareil *desséché* et composé d'une cornue et d'un récipient, un mélange intime de parties égales d'antimoine métallique et de bichlorure de mercure. Le procédé suivant est préféré, d'après Robiquet. On prend 1 partie d'acide azotique, 4 parties d'acide chlorhydrique, et 1 partie d'antimoine métallique, et l'on obtient un *solutum* de chlorure d'antimoine. On fait évaporer cette dissolution en vaisseaux clos pour chasser l'excès d'acide; lorsque le chlorure est sec, on continue l'action de la chaleur, *mais on change de récipient :* par ce moyen, on *volatilise le protochlorure,* qui est très-beau, et qui n'a pas besoin d'être sublimé de nouveau, comme cela a lieu lorsqu'on suit le procédé ancien, lequel est d'ailleurs beaucoup plus dispendieux. Si la dissolution de l'antimoine dans l'acide a été faite avec lenteur, et qu'au lieu d'obtenir un protochlorure, on ait un perchlorure incapable de produire le protochlorure volatil, on doit ajouter à la dissolution concentrée de l'antimoine très-divisé, qui la ramène à l'état de protochlorure; mais cette addition doit se faire *avec beaucoup de précaution,* car la température s'élève considérablement, et le vase peut être brisé. Si la dissolution de l'antimoine dans l'acide a été faite avec rapidité, parce qu'on a employé une trop grande quantité d'acide azotique ou pour toute autre cause, et que l'on ait obtenu un mélange de bichlorure et de bioxyde d'antimoine, il faudra ajouter un peu d'acide chlorhydrique avant d'évaporer la dissolution, et l'agiter pendant quelque temps avec de l'antimoine très-divisé.

On prépare aussi le *beurre* d'antimoine en traitant le sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique : or, comme presque tous les sulfures d'antimoine sont arsenicaux (voy. p. 537), il importe, pour éviter la présence du sulfure d'arsenic dans le *beurre,* de distiller celui-ci, en prenant la précaution qui a été indiquée par Larocque. Ce chimiste a fait voir que

dans la distillation du beurre d'antimoine, il y a deux phases bien distinctes : dans la première, il se volatilise l'acide en excès, une petite quantité de chlorure d'antimoine, *et tout le sulfure d'arsenic;* dans la seconde, il ne distille que du *beurre d'antimoine concret.* Si l'on a eu soin de changer de récipient en temps convenable, on conçoit que le beurre d'antimoine ne peut pas contenir d'arsenic. (*Journ. de pharm.*, p. 165 ; année 1849.)

Oxychlorure d'antimoine (poudre d'Algaroth), $Sb^2Cl^3,2Sb^2O^3,HO$.—S'il a été préparé avec de l'eau froide (voy. *Beurre d'antimoine*), il est blanc, onctueux, à moins qu'il ne soit précipité depuis quelque temps, car alors il est gris et pulvérulent. Il n'est point soluble dans l'eau ; il est fusible et soluble dans l'acide chlorhydrique. On peut l'obtenir en traitant 1 partie de protochlorure par 8 parties d'eau ; mais le plus ordinairement on le prépare en faisant bouillir, dans un matras placé sur un bain de sable, 1 kilogramme, 250 de sulfure d'antimoine réduit en poudre trèsfine, 6 kilogrammes, 900 d'acide chlorhydrique à 22 degrés, et 0,080 d'acide azotique ; il se forme des protochlorures d'antimoine, de plomb, de fer et de zinc, qui restent en dissolution ; il se dégage du gaz acide sulfhydrique, et il se précipite du soufre, du chlorure de plomb et du sulfure d'antimoine non attaqué (1) ; on fait bouillir jusqu'à ce que les gaz aient cessé depuis quelque temps de noircir le papier imprégné d'acétate de plomb ; on laisse reposer la liqueur, et on la décante lorsqu'elle est transparente ; on la verse dans une grande quantité d'eau, et on l'agite à mesure, pour que la poudre d'Algaroth qui se produit soit plus divisée, et que le lavage s'en fasse plus exactement : on lave à grande eau jusqu'à ce que la liqueur ne rougisse plus le papier de tournesol, et on laisse égoutter le précipité sur une toile pour le débarrasser d'une portion d'eau.

La poudre d'Algaroth était en usage autrefois ; on l'administrait comme émétique, et on la connaissait sous les noms de *mercure de vie*, *mercure de mort*, etc. Elle est généralement abandonnée aujourd'hui.

Le *perchlorure* d'antimoine, Sb^2Cl^5, correspond à l'acide antimonique ;

---

(1) *Théorie.* Le plomb, le fer et le zinc, existaient dans le sulfure d'antimoine employé ; l'acide sulfhydrique s'est formé aux dépens de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et du soufre du sulfure ; le soufre déposé provient d'une portion d'acide sulfhydrique décomposé par le chlore et par l'acide azoteux, qui a été mis à nu par suite de la réaction de l'acide azotique sur l'acide chlorhydrique (voy. *Eau régale*, t. I[er]) ; une portion de ce même chlore unie au plomb, qui altère le sulfure, constitue le chlorure précipité.

c'est lui qui se forme lorsqu'on brûle de l'antimoine dans du chlore sec.

L'*azote* est sans action sur l'antimoine. La vapeur d'*eau* est décomposée par ce métal chauffé au rouge; il se forme un oxyde, et l'hydrogène se dégage.

Les acides *borique, carbonique* et *phosphorique,* ne sont pas attaqués par l'antimoine. L'acide *sulfurique* concentré n'agit point sur lui à la température ordinaire, mais il est en partie décomposé à l'aide de la chaleur; il cède une portion de son oxygène au métal, et se transforme en gaz acide sulfureux et en soufre : le protoxyde formé se combine avec l'acide non décomposé, et donne naissance à du sulfate d'antimoine. On ne connaît pas l'action de l'antimoine sur les acides *iodique* et *chlorique.*

L'acide *azotique* concentré est promptement décomposé par lui; il se dégage du gaz bioxyde d'azote, et il se forme de l'antimoniate d'antimoine blanc, et de l'azotate d'ammoniaque; phénomènes semblables à ceux que produisent l'étain et le fer, et dont la théorie a été exposée en détail à la page 274. L'acide *azotique* affaibli l'oxyde au premier degré, et le dissout.

L'acide *chlorhydrique* liquide n'exerce aucune action sur l'antimoine, quelque divisé que soit celui-ci. On ne sait pas comment il se comporte avec l'acide *iodhydrique.* Il n'agit pas sur l'acide *fluorhydrique.* Suivant Scheele, l'acide *arsénique* oxyde l'antimoine, se combine avec lui, et donne naissance à une poudre blanche insoluble.

Parmi les métaux précédemment étudiés, il n'y a que le *potassium* et le *sodium* qui forment, avec l'antimoine, des alliages ayant quelques propriétés remarquables: il y a, pendant leur formation, dégagement de calorique et de lumière.

Lorsqu'on projette dans un creuset chauffé jusqu'au rouge parties égales d'antimoine et d'*azotate de potasse* pulvérisés, et qu'on laisse la matière sur le feu pendant une demi-heure, il y a dégagement de calorique et de lumière, et l'on obtient l'*antimoine diaphorétique non lavé,* dont la composition varie notablement, suivant que la proportion de nitre a été plus ou moins forte, et la chaleur plus longtemps soutenue: ainsi, admettons que l'on ait employé 2 ou 3 parties de nitre, et que l'on ait chauffé pendant deux heures environ, l'antimoine diaphorétique ne sera que de l'antimoniate de potasse, sauf un peu d'arséniate d'antimoine qu'il pourra contenir, d'après Sérullas; il est évident que, dans ce cas, l'oxygène fourni par l'acide azotique aura pu transformer tout l'antimoine en acide antimonique. Supposons maintenant que la dose de nitre ait été beaucoup moins forte, l'antimoine diaphorétique se composera de

protoxyde d'antimoine uni à la potasse, et d'un excès de potasse ; ici l'oxygène de l'acide azotique n'aura pas été en suffisante quantité pour porter l'antimoine à l'état d'acide antimonique. Lorsqu'on traite le produit de la calcination par l'eau, celle-ci, suivant qu'elle est froide ou bouillante, agit différemment ; dans ce dernier cas, elle sépare la masse en deux parties, l'une plus riche en alcali, soluble dans l'eau, l'autre insoluble, plus riche en oxyde d'antimoine ; si l'eau est froide, elle n'entraîne que de l'azotate et de l'azotite de potasse : d'où il suit que la poudre qui reste après le lavage, et qui constitue l'*antimoine diaphorétique lavé*, n'est pas toujours identique, d'autant plus que, comme je l'ai déjà dit, la composition de l'antimoine diaphorétique non lavé est loin d'être toujours la même. Si on verse dans la dissolution aqueuse de potasse et d'acide antimonique (eau de lavage) de l'acide azotique, celui-ci s'empare de la potasse, et l'acide antimonique blanc se précipite : on connaissait autrefois ce précipité sous le nom de *matière perlée de Kerkringius*. On a employé en médecine l'antimoine diaphorétique lavé et non lavé, comme fondant et apéritif dans les maladies cutanées ; ce dernier est plus actif que l'autre ; on le prescrit à la dose de 1 à 2 grammes dans une potion de 160 à 180 grammes, que l'on fait prendre par cuillerées ; il constitue la *poudre de la Chevaleraies*. Ces préparations ne sont guère employées aujourd'hui que comme contro-stimulantes, et l'on devrait, à cause des différences de composition qu'elles présentent, leur préférer les antimonites et les antimoniates de potasse, dont les éléments sont constants et bien déterminés. L'antimoine diaphorétique non lavé entre dans la composition des *tablettes antimoniales de Daquin*, de la *poudre cornachine*, du *remède de Rotrou*, etc.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques ; 2° son action sur l'acide azotique, qui le transforme en antimoniate de protoxyde d'antimoine blanc, insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il donne du chlorure d'antimoine facilement reconnaissable.

Usages de l'antimoine. Il sert à préparer l'alliage des caractères d'imprimerie et plusieurs composés antimoniaux. Les médecins n'emploient jamais l'antimoine pur ; il constituait autrefois les *pilules perpétuelles*, le *vomitif perpétuel*, espèces de petites balles que l'on rendait telles qu'on les avait prises ; on construisait aussi avec l'antimoine des tasses dans lesquelles on mettait du vin blanc, dont l'acide ne tardait pas à dissoudre le métal oxydé par l'air : ce liquide était alors émétique et purgatif, mais d'une manière variable, suivant la quantité d'acide contenue dans le vin. L'antimoine métallique sert à la préparation du

decoctum antivenereum laxans de la pharmacopée de Paris ; mais dans cette décoction, il se trouve oxydé et dissous par la potasse.

Extraction. On fond dans des creusets le sulfure d'antimoine concassé, pour le séparer de sa gangue ; on le fait refroidir, et il ne tarde pas à cristalliser ; on le grille dans un fourneau à réverbère, en l'agitant de temps en temps ; il absorbe l'oxygène de l'air, et se transforme en oxyde d'antimoine sulfuré, terne, d'un gris blanchâtre, et en gaz acide sulfureux ; on chauffe dans un creuset 100 parties de cet *oxysulfure* pulvérisé avec 20 parties de charbon imbibé d'une forte dissolution de carbonate de soude ; l'oxyde est réduit par le charbon, et le sulfure est transformé en sulfure de sodium et en antimoine : on trouve un culot de ce métal au fond du creuset, et au-dessus de lui des scories qui contiennent encore de l'oxyde et du sulfure d'antimoine dont on peut faire usage pour préparer le kermès et en médecine vétérinaire. Cent parties de sulfure donnent environ 45 parties d'antimoine. L'antimoine obtenu par ce moyen contient du fer, du plomb, du soufre et de l'arsenic ; il faut le faire fondre à plusieurs reprises avec du nitre, dont l'oxygène oxyde le fer, le plomb, le soufre et l'arsenic ; les oxydes produits se séparent sous forme de scories avec la potasse du nitre. Toutefois je conseillerai, lorsqu'on voudra obtenir ce métal à l'état de pureté, de le préparer avec l'émétique ou avec le beurre d'antimoine, ou bien de suivre le procédé indiqué par Wöhler, qui consiste à chauffer jusqu'au rouge, dans un creuset, un mélange d'une partie d'antimoine métallique impur, d'une partie $^1/_4$ de nitre, et d'une $^1/_2$ partie de carbonate de potasse sec ; lorsque la masse a acquis la consistance de bouillie, on la retire et on la jette dans l'eau bouillante, qui dissout l'excès d'alcali et l'arséniate de potasse, et laisse l'antimoniate de potasse insoluble (1) ; on fait fondre cet antimoniate avec la moitié de son poids de tartre, à une chaleur rouge modérée, ce qui fournit un alliage de potassium et d'antimoine ; on met cet alliage dans l'eau, qui le décompose et le transforme en potasse soluble et en *antimoine pur* insoluble ; il se dégage du gaz hydrogène. (*Journ. de pharm.*, juillet 1833.)

On obtiendrait aussi de l'antimoine pur en décomposant par le charbon ou par l'hydrogène le protoxyde d'antimoine ou l'antimoniate de protoxyde d'antimoine à une température élevée.

---

(1) D'après Meyer, on prive l'antimoine de tout l'arsenic qu'il contient en le calcinant avec l'*azotate de soude,* et en traitant le produit par l'eau *froide,* qui dissout l'arséniate de soude, sans toucher à l'antimoniate de soude, qui reste à l'état anhydre, NaO, Sb^2O^5 (*Journ. de pharm.*, décembre 1848).

On pourrait encore, d'après Wittstein, employer la poudre d'Algaroth pour obtenir l'antimoine exempt d'arsenic et de plomb. On dissout 2 parties de sulfure d'antimoine dans 8 parties d'acide chlorhydrique du commerce, de la densité de 1,13, et on ajoute, après la complète expulsion de l'acide sulfhydrique, 1 partie d'acide azotique, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; après le refroidissement, on étend la liqueur de 4 parties d'eau, on filtre et on précipite avec beaucoup d'eau; la poudre d'Algaroth est lavée, mise en digestion avec un tiers de soude, lavée de nouveau et séchée; elle est ensuite mêlée avec un tiers de son poids de charbon pulvérisé et calcinée dans un creuset de Hesse, après avoir été recouverte d'une couche de 6 centimètres de sel marin. Cinq cents grammes de sulfure d'antimoine ont donné, comme maximum, 350 grammes de métal pur (*Journ. de pharm.*, août 1847).

DES OXYDES D'ANTIMOINE.

Suivant Berzélius, il existe trois oxydes d'antimoine.

Le *sous-oxyde,* $Sb^3 O^2$, est le produit de l'art. On l'obtient en exposant l'antimoine à l'air humide pendant un certain temps, ou en décomposant une dissolution concentrée de tartrate de potasse et de protoxyde d'antimoine par une pile de Grove ou de Bunsen; l'eau se décompose, il se dégage du gaz hydrogène, et il se dépose au pôle positif du sous-oxyde d'antimoine *noir*. L'acide chlorhydrique transforme ce corps en protochlorure et en antimoine métallique. Il est sans usages.

Le *protoxyde,* $Sb^2 O^3$, existe dans la nature; il entre dans la composition de la poudre d'Algaroth, du sulfate d'antimoine, du tartrate antimonié de potasse (tartre émétique), du kermès, du verre, des foies, des safrans et des rubines d'antimoine. Il est blanc, fusible à une chaleur rouge obscur, et prend par le refroidissement l'aspect d'une masse jaunâtre, opaque, nacrée, pesante, fragile et rayonnée; il est volatil, et donne de longues aiguilles satinées; il brûle au contact de l'air; il est très-légèrement soluble dans l'eau, et cette dissolution, selon M. Capitaine, offre, *en apparence,* avec l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque, les mêmes réactions que l'acide arsénieux; il est le seul qui se combine bien avec les acides; il est décomposé par le soufre et par le carbone; traité par l'acide azotique à chaud, il se décompose et passe à l'état d'antimoniate d'antimoine. Il est formé de 84,32 d'antimoine, et de 15,68 d'oxygène. On l'obtient hydraté, $Sb^2 O^3, HO$, en traitant le tartrate de

potasse et d'oxyde d'antimoine (émétique) par l'ammoniaque; il suffit de laver et de faire sécher le précipité pour avoir l'oxyde pur. Si on substituait l'oxychlorure d'antimoine à l'émétique, et que l'oxyde précipité ne fût pas *parfaitement* lavé, il retiendrait du chlorure d'antimoine et il serait *vomitif* (Durand, de Caen). Berzelius prescrit, pour le préparer, d'oxyder l'antimoine par l'acide azotique, et de traiter la masse par l'eau, jusqu'à ce que le liquide ne rougisse plus le papier de tournesol. Cet oxyde constitue les *fleurs d'antimoine*, que l'on obtient en introduisant l'antimoine dans un creuset long, recouvert d'un autre creuset à peu près de même capacité, et que l'on assujettit au moyen d'un lut argileux, en laissant pourtant une ouverture qui donne accès à l'air; on place dans un fourneau à réverbère le creuset qui renferme l'antimoine, et on le dispose de manière qu'il fasse un angle de 45 degrés avec le sol, et que l'extrémité par laquelle il communique avec l'autre soit hors du fourneau d'environ 3 centimètres; le fond du creuset supérieur doit être percé d'un petit trou: on fait fondre l'antimoine; l'oxyde se forme, se réduit en vapeur et se condense dans le creuset supérieur, que l'on peut faire communiquer encore avec un autre creuset qui se trouvera plus éloigné du foyer, et qui par conséquent favorisera la condensation. Le protoxyde d'antimoine a été employé en médecine comme émétique; on ne l'emploie guère aujourd'hui que comme contro-stimulant, d'après la méthode de Rasori. Suivant M. de Ruolz, il peut remplacer la céruse dans les usages industriels, et il réunit les avantages du bon marché et de l'innocuité.

Acide antimonique, Sb^2O^5. — Il a une couleur jaune-paille quand il est anhydre; il se réduit, à une chaleur rouge, en oxygène et en antimoniate de protoxyde d'antimoine. A l'état d'*hydrate,* il est blanc, légèrement soluble dans l'eau, et il rougit l'*infusum* de tournesol; il n'a point la propriété de neutraliser les acides, mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique; ce composé est précipité par un peu d'eau; il s'unit à presque toutes les bases salifiables, et forme des composés analogues aux sels, qui portent le nom d'*antimoniates.*

Préparation. On obtient l'acide antimonique *hydraté* en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, en ajoutant au résidu de l'acide azotique concentré, et en chauffant à une température qui ne doit pas s'élever au rouge, jusqu'à ce que l'excès d'acide azotique soit chassé. Celui que l'on prépare en versant du perchlorure d'antimoine dans l'eau porte le nom d'acide *méta-antimonique* $= Sb^2O^5,4HO$. Il sature deux équivalents de base et forme des sels com-

posés de $2MO, Sb^2O^5$, tandis que l'acide antimonique n'en sature qu'un $= MO, Sb^2O^5$. Ces deux acides diffèrent encore entre eux par l'eau d'hydratation.

Antimoniate de protoxyde d'antimoine (acide *antimonieux* d'autrefois) $= Sb^2O^3, Sb^2O^5$. — Ce sel, considéré il y a encore peu d'années comme un acide particulier, Sb^2O^4, est composé d'acide antimonique et de protoxyde d'antimoine; en effet, les dissolutions alcalines en séparent du protoxyde d'antimoine et forment des antimoniates solubles. Il est blanc, infusible, fixe, indécomposable par la chaleur. On l'obtient soit en chauffant l'acide antimonique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'oxygène, soit en faisant réagir à chaud un excès d'acide azotique sur de l'antimoine pulvérisé.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE D'ANTIMOINE.

Les sels solubles formés par le protoxyde d'antimoine sont précipités en blanc par l'eau, à moins qu'ils ne soient à double base, ou que l'acide ne soit organique : le précipité est un sous-sel. Les sulfures solubles et l'acide sulfhydrique y font naître un précipité jaune orangé, plus ou moins foncé, suivant la quantité de réactif employée : ce précipité est du protosulfure d'antimoine hydraté, et non pas du kermès ; il est légèrement soluble dans l'ammoniaque, *sans que la liqueur perde sa couleur jaune orangée ;* si l'acide sulfhydrique n'était pas employé en excès, le sulfure précipité retiendrait une portion de sel d'antimoine; du moins c'est ce qui arriverait avec le chlorure d'antimoine. L'infusion de noix de galle les trouble sur-le-champ et y occasionne un dépôt d'un blanc grisâtre, composé de protoxyde d'antimoine et de matière végétale. La potasse et la soude en séparent l'oxyde blanc, et le redissolvent lorsqu'elles sont employées en excès. Le fer et le zinc, doués d'une plus grande affinité pour l'oxygène et pour l'acide que l'antimoine, en précipitent le métal sous forme d'une poudre noire.

Tous les sels et tous les composés d'antimoine contenant de l'oxygène, introduits dans l'appareil dit de Marsh, donnent du gaz hydrogène antimonié, dont on obtient facilement des taches antimoniales, ou un anneau d'antimoine métallique, dès qu'on le décompose par le feu.

Sulfate, $Sb^2O^3, 4SO^3, HO$. — Il est en cristaux aiguillés. On l'obtient en traitant à chaud l'oxychlorure par l'acide sulfurique concentré; il ne peut être obtenu sec qu'en le laissant longtemps dans le vide ou dans l'air parfaitement desséché, sur des plaques poreuses de terre de pipe (Péligot). Il existe encore, d'après ce chimiste, trois autres sulfates

d'antimoine. Le sulfate *basique*, $2Sb^2O^3$, SO^3, sert à préparer l'émétique; il suffit pour cela de le faire bouillir avec de l'eau et du bitartrate de potasse; on l'obtient en dissolvant à chaud l'antimoine dans l'acide sulfurique concentré, et en décomposant par l'eau le sulfate acide obtenu.

Azotate basique, $2Sb^2O^3$, AzO^5.— Il est en cristaux nacrés. On le prépare en dissolvant à froid le protoxyde dans l'acide azotique fumant, et en ajoutant de l'eau (Péligot).

Chlorhydrate de chlorure d'antimoine.— Il est liquide, et beaucoup plus difficile à décomposer par l'eau que le protochlorure. On l'obtient en dissolvant le protochlorure dans l'acide chlorhydrique. Il est encore plus caustique que le beurre d'antimoine.

DES ANTIMONIATES ET DES MÉTA-ANTIMONIATES.

Les antimoniates de potasse, de soude et d'ammoniaque, sont gélatineux et incristallisables. Ils ne précipitent pas les sels de soude; leur formule est $= MO$, Sb^2O^5. Les méta-antimoniates de ces mêmes bases sont cristallins; ceux qui sont solubles font naître dans les sels de soude un précipité blanc de méta-antimoniate de soude à peine soluble. Les méta-antimoniates ont pour formule $2MO$, Sb^2O^5; j'ai dit en effet, à la p. 546, que l'acide antimonique est monobasique, tandis que l'acide méta-antimonique est bibasique. Les acides versés dans un antimoniate ou dans un méta-antimoniate soluble y font naître un précipité blanc que l'acide sulfhydrique transforme en sulfure d'antimoine orangé rougeâtre.

Antimoniate de potasse neutre $= KO$, Sb^2O^5, $5HO$. — Il est blanc, à réaction alcaline, d'une saveur métallique désagréable. Chauffé à 160°, il perd deux équivalents d'eau et devient insoluble dans l'eau froide; à une température plus élevée, il passe à l'état anhydre. Il fournit un précipité blanc gélatineux avec les sels ammoniacaux. On le prépare en chauffant dans un creuset 1 partie d'antimoine avec 4 parties d'azotate de potasse; la masse blanche obtenue, composée d'antimoniate de potasse anhydre et de quelques traces d'azotate et d'azotite de potasse, est traitée par de l'eau tiède, qui dissout ces deux derniers sels; on filtre, et l'on fait bouillir pendant une heure ou deux, avec de l'eau, l'antimoniate anhydre resté sur le filtre pour lui donner les cinq équivalents d'eau qui lui manquaient, et pour le rendre soluble.

Biantimoniate de potasse $= KO$, $2Sb^2O^5$. — Il est blanc, cristallin, et insoluble dans l'eau; à chaud, la potasse le transforme en antimoniate neutre. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz acide carbonique à travers une dissolution d'antimoniate neutre.

Méta-antimoniate neutre de potasse $= 2KO, Sb^2O^5$.— Il est blanc, cristallin, déliquescent, très-soluble dans l'eau, et à réaction très-alcaline; sa dissolution aqueuse doit être considérée comme un mélange de potasse et de méta-antimoniate de potasse, parce qu'il a été décomposé par l'eau. On l'obtient en fondant dans un creuset d'argent de l'antimoniate de potasse avec un grand excès de potasse.

Biméta-antimoniate de potasse (*antimoniate grenu*), $KO, Sb^2O^5, 7HO$. — Il est blanc, d'un aspect cristallin, peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau à 45° ou 50°, se transformant en antimoniate neutre lorsqu'on le fait bouillir pendant quelques instants dans l'eau, ou qu'on le laisse longtemps dans ce liquide froid. Chauffé, il perd d'abord deux équivalents d'eau, puis se change en antimoniate anhydre. S'il est *récemment* préparé et dissous dans l'eau froide, il précipite *les sels de soude* en formant un précipité cristallin de biméta-antimoniate de soude; s'il était fait depuis quelque temps, il ne précipiterait plus les sels de soude, parce qu'il se serait transformé en antimoniate. Il peut accuser dans une liqueur moins de $1/_{300}$ de soude. Pour le préparer, on chauffe dans une capsule de porcelaine de l'antimoniate de potasse anhydre et pur dissous dans l'eau; on l'évapore jusqu'en consistance gommeuse, on y ajoute de la potasse caustique pour le transformer en méta-antimoniate de potasse, et l'on continue à évaporer. Quand la liqueur commence à cristalliser, on laisse refroidir la capsule, et il se forme un dépôt cristallin très-abondant, qui est un mélange de méta-antimoniate et de biméta-antimoniate de potasse; on décante la liqueur alcaline, et l'on dessèche le sel sur la porcelaine dégourdie. On verse sur 5 à 6 grammes de ce produit 10 à 15 grammes d'eau froide pour dissoudre l'excès de potasse, et pour décomposer le méta-antimoniate neutre en un sel acide peu soluble dans l'eau froide; on décante la liqueur, et on lave rapidement et à plusieurs reprises le biméta-antimoniate restant (Fremy).

DU PROTOSULFURE D'ANTIMOINE. $Sb^2 S^3$.

Ce sulfure est très-abondant dans la nature; on le trouve dans les départements du Gard, du Puy-de-Dôme, dans le Vivarais, en Toscane, en Saxe, en Hongrie, en Bohême, en Suède, en Angleterre, en Espagne, etc. Il est cristallisé en prismes tétraèdres ou en aiguilles d'un gris bleuâtre, brillantes, inodores et insipides. Il est loin d'être pur, car il contient du sulfure de fer, du sulfure de plomb, du soufre, et du

sulfure d'arsenic : celui-ci, comme je l'ai déjà dit, l'accompagne dans presque toutes les préparations médicales dont il fait la base.

Chauffé dans des vaisseaux fermés, il entre promptement en fusion; plus tard il bout, distille et ne se décompose pas; mais s'il est en contact avec l'air ou avec le gaz oxygène, il se transforme en gaz acide sulfureux et en protoxyde d'antimoine sulfuré fusible. Ce produit, ainsi grillé, fondu pendant un certain temps dans un creuset d'argile, constitue le *crocus metallorum*, *safran des métaux*, *safran d'antimoine*; il est brun-marron; il a la cassure vitreuse, et contient de l'acide silicique qu'il a enlevé au creuset; il renferme 8 parties d'oxyde pour 2 de sulfure. Si on continue à le faire fondre et qu'on le coule, il donne par le refroidissement un *verre* transparent, couleur d'hyacinthe, composé de 8 p. de protoxyde et de 1 de sulfure d'antimoine, d'oxydes de fer, de plomb et d'arsenic, d'alumine et d'acide silicique (1), d'où l'on doit conclure que la matière du creuset a été attaquée. Ce verre est opaque s'il contient beaucoup de sulfure; suivant Vauquelin, il serait jaune-citron s'il ne renfermait pas de fer. On peut y démontrer l'existence de toutes ces substances au moyen de l'acide chlorhydrique. Le verre d'antimoine est employé pour faire le tartre stibié, le vin antimonié; il est fortement émétique; on l'administre rarement seul. On lit dans Hoffmann des observations d'empoisonnements produits par 35 à 40 centigrammes de cette substance, et terminés par la mort.

On peut combiner, par la fusion et en plusieurs proportions, le protoxyde d'antimoine avec le sulfure; la *rubine* des anciens est formée de 8 parties du premier et de 1 partie du second; le *crocus* dont j'ai déjà parlé peut être préparé avec 3 parties de protoxyde et 1 partie de sulfure; enfin le *foie d'antimoine* résulte de l'action de 1 partie du dernier sur 2 parties de protoxyde; il contient environ 8 parties d'oxyde et 4 de sulfure.

Le charbon le décompose au rouge blanc en sulfure de carbone qui se volatilise, et en antimoine qui retient cependant encore du soufre.

En sublimant à une douce chaleur parties égales d'*iode* et de sulfure d'antimoine, on obtient un *sulfoiodure d'antimoine* sous forme de lames

---

(1) C'est à l'acide silicique que le verre d'antimoine doit sa transparence : en effet, que l'on fasse chauffer dans un creuset de platine du sulfure d'antimoine grillé seul, on n'obtiendra qu'une masse opaque; que l'on mette, au contraire, un mélange du même sulfure et de sable (acide silicique) dans le même creuset, on ne tarde pas à former du verre transparent.

brillantes, translucides, d'un rouge-coquelicot très-intense, étudié pour la première fois par MM. Henry fils et Garot (voy. *Journ. de pharmacie,* t. X).

L'acide *sulfurique* concentré transforme le sulfure d'antimoine, à l'aide de la chaleur, en sulfate de protoxyde d'antimoine blanc; une partie de l'acide est décomposée, cède de l'oxygène au soufre et à l'antimoine, et se trouve réduite à du gaz acide sulfureux qui se dégage. Il en est de même de l'acide *azotique* concentré, excepté qu'il y a dégagement de bioxyde d'azote. Le sulfure d'antimoine chauffé avec de l'acide *chlorhydrique* liquide, dans une petite fiole à laquelle on adapte un tube recourbé propre à recueillir les gaz, décompose l'acide; le soufre et l'hydrogène forment du gaz acide *sulfhydrique* qui se dégage, et l'antimoine s'unit au chlore : c'est même par ce moyen que l'on peut se procurer abondamment le gaz acide sulfhydrique; il est soluble dans l'ammoniaque (Garot, *Journ. de pharm.*, année 1843).

Lorsqu'on projette dans un creuset chauffé jusqu'au rouge parties égales d'*azotate de potasse* et de sulfure d'antimoine pulvérisé, on obtient un produit brun-marron, connu sous le nom de *foie d'antimoine,* qui est composé de sulfate et d'antimoniate de potasse, et de sulfure de potassium; d'où il suit que l'oxygène de l'acide azotique se porte à la fois sur le soufre et sur l'antimoine. Le foie d'antimoine était très-employé autrefois comme vomitif, purgatif et fondant; on s'en servait et on s'en sert encore quelquefois dans la préparation du vin émétique trouble et non trouble. On obtient le *fondant de Rotrou* en employant, au lieu de parties égales, 5 parties d'*azotate de potasse* et 1 partie de sulfure d'antimoine, et en mettant le feu au mélange au moyen d'un charbon rouge; le produit qui en résulte est du sulfate et de l'antimoniate de potasse.

Le sulfure d'antimoine est décomposé, à l'aide de la chaleur, par le fer, l'étain, le plomb, le cuivre et l'argent, qui s'emparent du soufre qui entre dans sa composition.

Il est employé pour extraire le métal et pour préparer le kermès, le soufre doré, le verre d'antimoine, la rubine, le foie d'antimoine, le fondant de Rotrou, etc.; on s'en sert très-rarement en médecine, dans quelques cas d'engorgement scrofuleux et de maladies cutanées.

Préparation. On l'obtient pur en faisant fondre 2 parties d'antimoine et 8 parties de soufre, en donnant vers la fin un coup de feu un peu vif pour fondre le sulfure et chasser le soufre en excès; il est alors analogue à celui que l'on trouve dans la nature. On prépare le sulfure hydraté *jaune orangé,* en faisant passer un courant de gaz acide sulfhy-

drique dans une dissolution d'un sel à base de protoxyde d'antimoine (voy. p. 547 pour les caractères de ce sulfure).

Kermès (*oxysulfure d'antimoine hydraté*) : mélange de Sb^2S^3, de Sb^2O^3, et d'eau. — Les chimistes ont cru pendant longtemps que le kermès était composé d'acide sulfhydrique et d'une quantité d'oxyde d'antimoine contenant plus d'oxygène qu'il n'en faut pour transformer en eau l'hydrogène de l'acide. Berzelius pensait qu'il était formé de soufre et d'antimoine retenant toujours une petite quantité d'eau; c'eût été un véritable sulfure hydraté qui n'aurait contenu de l'oxyde d'antimoine qu'autant qu'il n'aurait pas été complétement débarrassé, par les lavages, d'une certaine proportion de protoxyde d'antimoine uni à la potasse qui se serait produit, suivant cet auteur, pendant la préparation du médicament. Il est des chimistes qui l'ont regardé comme un composé de sulfure d'antimoine, d'eau, et d'un oxyde plus oxydé que celui qui fait la base de la poudre d'Algaroth. M. Henry fils établit, dans un mémoire qu'il inséra dans le numéro de novembre 1828 du *Journal de pharmacie* : 1° que le kermès obtenu par les carbonates neutres et la voie humide est un *oxysulfure hydraté* (composé de 63 parties de protosulfure d'antimoine, de 27 de protoxyde d'antimoine et 10 d'eau); 2° que plusieurs kermès récents ou anciens, préparés par d'autres procédés, ont présenté des résultats différents, ce qui prouve que ce produit n'est pas toujours le même. Gay-Lussac et Liebig ont regardé le kermès comme un oxysulfure d'antimoine hydraté. D'après Rose, c'est un simple *mélange* de protosulfure et de protoxyde d'antimoine et d'eau; en examinant ce corps au microscope, ce chimiste a vu en effet qu'il contient deux matières différentes, le protoxyde d'antimoine *blanc*, *cristallin*, et du sulfure d'antimoine brun et beaucoup plus abondant que le protoxyde; il a en outre démontré que l'on peut obtenir un kermès exempt de protoxyde, en opérant par la voie humide, et en employant un grand excès de carbonate alcalin qui retient le protoxyde en dissolution; alors le kermès est formé de sulfure d'antimoine, Sb^2S^3, d'un sulfosel, NaS, Sb^2S^3, et d'eau. Quoi qu'il en soit, il est bien rare que le kermès médicinal ne renferme en outre une petite proportion de sulfure de potassium ou de sodium, suivant qu'il aura été préparé avec de la potasse ou de la soude, pures ou carbonatées.

Le kermès est solide, d'un rouge bru[illegible]nt plus foncé, toutes choses égales d'ailleurs, qu'il a été mieu[illegible]vé du contact de la lumière; il est léger, velouté, et il paraît formé de très-petits cristaux. M. Becquerel l'a obtenu cristallisé en octaèdres à l'aide d'un appareil électro-chimique (voy. *Annales de chimie*, novembre 1829); il offre

une saveur métallique lorsqu'on le laisse longtemps dans la bouche.

Chauffé dans des vaisseaux fermés, il se décompose et fournit de l'eau, du gaz acide sulfureux, et de l'oxyde d'antimoine sulfuré : en effet, une partie du soufre du sulfure d'antimoine se combine avec une portion de l'oxygène du protoxyde d'antimoine, pour former de l'acide sulfureux.

Mêlé avec son volume de charbon et *chauffé jusqu'au rouge* dans un creuset, le kermès se décompose également, et donne de l'*antimoine métallique*, de l'eau, du gaz acide carbonique et du gaz acide sulfureux.

Exposé à l'air, il se décolore et se décompose. Il est insoluble dans l'eau, mais il peut se dissoudre dans quelques polysulfures ; ceux de potassium et de sodium le dissolvent bien à chaud et très-peu à froid ; ceux de baryum, de strontium et de calcium, le dissolvent à toutes les températures.

Si l'on met dans un petit flacon à l'émeri une certaine quantité de kermès, et qu'on remplisse le flacon d'acide chlorhydrique étendu du tiers de son volume d'eau, on remarque que ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, qu'une portion de kermès se dissout, que le mélange acquiert une couleur jaunâtre, et qu'il se dégage un peu de gaz acide sulfhydrique. Si on bouche le flacon et qu'on le comprime, afin d'empêcher ce dégagement, on obtient un liquide d'un blanc jaunâtre, formé de chlorure d'antimoine, et d'une petite quantité d'acide sulfhydrique; il est évident que l'acide chlorhydrique décompose le kermès, s'empare en partie du protoxyde d'antimoine, avec lequel il forme un chlorure, tandis qu'une autre portion cède son hydrogène au soufre du protosulfure, et produit de l'acide sulfhydrique qui reste en dissolution : cet acide ne précipite pas l'oxyde d'antimoine, parce qu'il y est en petite quantité, et surtout parce que le chlorure est en grand excès. Si l'on décante cette dissolution de chlorure d'antimoine et d'acide sulfhydrique, et que l'on y verse quelques gouttes d'eau, on obtient un précipité *jaune orangé,* formé de protosulfure d'antimoine hydraté : dans ce cas, l'eau décompose le chlorure, et l'acide sulfhydrique précipite l'oxychlorure d'antimoine comme à l'ordinaire. Ce fait est remarquable en ce qu'il fournit l'exemple d'une dissolution de chlorure d'antimoine que l'eau précipite en jaune orangé, au lieu de la précipiter en blanc. Si l'on filtre cette dissolution de ch[illegible] d'antimoine et d'acide sulfhydrique, et qu'on la fasse bouillir p[illegible] quelques instants, l'acide sulfhydrique se dégage, et alors le chlorure d'antimoine qui reste précipite en *blanc* par l'eau, ce qui est parfaitement d'accord avec tou[illegible] ce que je viens d'exposer.

Si l'on fait bouillir le *kermès* avec une assez grande quantité de dissolution de potasse ou de soude, il se décompose sur-le-champ, perd sa couleur, et se transforme en protoxyde d'antimoine, d'un blanc jaunâtre insoluble, et en polysulfure de potassium tenant un peu de protoxyde d'antimoine en dissolution : aussi, si, après avoir filtré cette dissolution, on y verse quelques gouttes d'acide azotique, celui-ci s'unit avec la potasse, et l'on voit paraître un précipité jaune, plus ou moins rougeâtre, formé de protosulfure d'antimoine hydraté. Le kermès est soluble presque en totalité dans 600 p. d'ammoniaque (Garot).

Préparation. Avant de décrire cette préparation, je dirai, avec M. Derouen, que lorsqu'on fait bouillir 20 grammes de sulfure d'antimoine avec un litre d'une dissolution de monosulfure de sodium faite avec 40 grammes de soude caustique, on obtient une liqueur qui *ne laisse déposer* aucun précipité par le refroidissement ; si l'on fait traverser le liquide par du gaz acide carbonique, et surtout par du gaz acide sulfhydrique, il se précipite aussitôt du kermès pur, qui n'est pas d'une belle couleur, mais qui est exempt d'oxyde d'antimoine ; ce kermès est un sulfosel, NaS, Sb^2S^3, dans lequel le sulfure d'antimoine joue le rôle d'acide, et le sulfure de sodium le rôle de base, et qui est transformé par l'acide carbonique de l'air en carbonate de soude soluble et en *sulfure d'antimoine hydraté* insoluble (kermès). Cela étant, quel que soit le procédé suivi pour préparer le kermès, il faut qu'il se forme d'abord un sulfo-antimoniate de sulfure alcalin soluble, qui sera ensuite décomposé, par l'acide carbonique de l'air ou par tout autre acide faible, en kermès et en carbonate alcalin, ou en tout autre sel contenant l'acide qui a déplacé le sulfure d'antimoine du sulfo-antimoniate. (*Journ. de pharm.*, janvier 1849.)

Voici maintenant divers procédés employés pour préparer le kermès : 1° On fait bouillir, pendant une demi-heure, dans une chaudière de fer, 1 partie de sulfure d'antimoine réduit en poudre fine, 22 parties $\frac{1}{2}$ de carbonate de soude cristallisé, et 250 parties d'eau ; on filtre la liqueur bouillante, on la reçoit dans un entonnoir et dans des vases chauds ; l'on couvre ceux-ci, et on les laisse refroidir ; le kermès est entièrement déposé au bout de vingt-quatre heures ; on le met sur un filtre, on le lave avec de l'eau bouillie et refroidie sans le contact de l'air, on le dessèche à la température de 25°, et on [illegible]rve à l'abri du contact de l'air et de la lumière (Cluzel). On obtien[illegible] procédé beaucoup moins de kermès que par le suivant, mais il est infiniment plus beau. 2° On fait bouillir, pendant un quart d'heure environ, 1 partie de sulfure d'antimoine pulvérisé, $\frac{1}{2}$ partie de potasse caustique ou 2 parties de

carbonate de potasse, et 20 à 24 parties d'eau; on filtre la liqueur bouillante, et on finit l'opération comme dans le cas précédent. 3° On fait fondre à une chaleur rouge 5 parties de sulfure d'antimoine pulvérisé avec 3 parties de carbonate de soude anhydre; on verse la masse fondue sur une brique, et lorsqu'elle est refroidie, on la réduit en poudre; on fait bouillir pendant une heure 1 partie de cette poudre fine avec 2 parties de carbonate de soude cristallisé dans 16 parties d'eau; on filtre et on laisse refroidir la liqueur : le kermès se dépose sous forme d'une poudre pesante; on décante les eaux mères, et on les fait de nouveau bouillir avec le résidu; on peut répéter plusieurs fois ces opérations, jusqu'à ce qu'enfin il ne reste plus de crocus jaune ou brun, et on obtient à chaque refroidissement une quantité correspondante de kermès; il faut éviter de laver le kermès avec de l'eau chaude, parce qu'elle le décompose en lui enlevant surtout de l'oxyde; on parviendrait même, d'après MM. Geiger et Hesse, à décomposer complétement le kermès en acide sulfhydrique qui se dégagerait, et en protoxyde d'antimoine qui resterait en dissolution, si l'on soumettait du kermès récemment préparé à une ébullition très-soutenue avec beaucoup d'eau et à l'abri du contact de l'air : par ce procédé, qui appartient à M. Liebig, on obtient de très-beau kermès et en beaucoup plus grande quantité que par la méthode de Cluzel. (*Journ. de pharm.*, mars 1834.)

Fabroni a proposé de préparer le kermès par un procédé qu'il préfère à ceux qui sont déjà connus. Il chauffe jusqu'au rouge, dans un creuset, 3 ou 4 parties de tartre préalablement mêlé avec 1 partie de sulfure d'antimoine; l'opération est terminée lorsqu'il ne se dégage plus de fumée. On dissout la masse dans l'eau bouillante, on filtre, et on sépare le précipité rouge qui se forme dans la dissolution refroidie. (*Ann. de phys. et de chim.*, janvier 1824.) (1)

Théorie de la formation du kermès, lorsqu'on n'a pas employé un grand excès d'alcali. — *Une partie du sulfure d'antimoine* est décomposée par l'alcali (potasse ou soude); il se produit, avec l'oxygène de ces alcalis, du protoxyde d'antimoine, et avec le soufre et le potassium ou le sodium, des polysulfures qui, à la température de l'*eau bouillante,* dissolvent, 1° *une partie de sulfure d'antimoine non décomposé*, et il se forme du

(1) M. Strohl a obtenu une [illegible] rouge cramoisi, excessivement ténue, d'un aspect velouté, ayant beaucoup de ressemblance avec le kermès, en faisant agir un léger excès d'*hyposulfite* de soude sur du chlorure antimonique et de l'eau ; suivant lui, ce corps serait un oxysulfure, Sb^2S^3, Sb^2O^3 (*Journal de pharmacie,* juillet 1849).

sulfo-antimoniate de sulfure alcalin, KS ou NaS, Sb^2S^3 ; 2° une portion de protoxyde d'antimoine combiné avec *une* partie de potasse ou de soude.

4 NaO	,	Sb^2S^3	=	NaO	,	Sb^2O^3	,	3 NaS
Protox. de sodium.		Sulfure d'antim.		Protox. de sodium.		Protox. d'antim.		Sulfure de sodium.

Une autre portion de ce composé de protoxyde d'antimoine et de potasse ou de soude reste à l'état *insoluble* sur le filtre avec le sulfure d'antimoine qui n'a pas été attaqué, et avec un autre corps insoluble désigné sous le nom de *crocus* (protoxyde d'antimoine et sulfure d'antimoine). Par le refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose un composé de beaucoup de sulfure d'antimoine, de protoxyde d'antimoine, d'eau, et d'*une certaine quantité de sulfure de potassium ou de sodium;* ce composé est le *kermès.* Lorsque celui-ci est lavé avec de l'eau froide, on lui enlève de plus en plus du sulfure alcalin qui se dissout dans l'eau; mais il ne semble pas qu'on puisse le séparer en entier. M. Derouen conseille, pour enlever la presque totalité de ce sulfure alcalin, de verser sur le kermès bien lavé et mis dans l'allonge d'un appareil à déplacement parties égales d'alcool et d'eau bouillante, et de faire passer dans ce mélange, pendant un quart d'heure environ, un courant d'acide sulfhydrique; à mesure que la liqueur filtre et tombe dans la carafe, on la remplace dans l'allonge par de l'alcool bouillant, en ayant soin de ne pas laisser l'air s'introduire; on répète cette manœuvre pendant plusieurs heures; le kermès se dépose au fond de l'allonge. M. Derouen est parvenu par ce moyen à préparer du kermès qui ne contenait pas plus d'un centième de son poids de monosulfure de sodium. La liqueur qui surnage le kermès précipité, avant qu'il soit mis dans l'appareil de déplacement, contient encore du polysulfure de potassium, du protoxyde d'antimoine combiné à la potasse ou à la soude, un composé d'un de ces alcalis et d'un oxyde d'antimoine plus oxydé, qui s'est produit par l'action de l'oxygène de l'air sur le protoxyde, et du sulfure d'antimoine; il suit de là que, pendant la précipitation du kermès, tout le sulfure d'antimoine et tout le protoxyde de ce métal ne se sont point déposés; cette liqueur est destinée à fournir le *soufre doré,* c'est-à-dire un composé de kermès et d'un autre sulfure plus sulfuré. Je dirai bientôt que pour l'obtenir il suffit de verser quelques gouttes d'un acide dans l'eau mère ou dans la liqueur filtrée après que le kermès s'est déposé; l'acide décomposera le polysulfure de potassium ainsi que les composés d'oxyde d'antimoine et de potasse ou de soude, s'emparera de l'alcali, dégagera de l'acide sulfhydrique, et précipitera le protoxyde d'antimoine; cet oxyde, réuni à

de l'eau, au sulfure d'antimoine qui existait dans la liqueur, et à un sulfure plus sulfuré qui se forme aux dépens du soufre et de l'oxyde d'antimoine plus oxydé, constituera le *soufre doré.*

Il sera maintenant aisé de prévoir ce qui se passe lorsqu'on fait bouillir le sulfure d'antimoine avec de l'eau, de la chaux, de la baryte ou de la strontiane : ces alcalis agissent comme la potasse et la soude, avec cette différence qu'avec ces deux derniers on obtient du kermès par le simple refroidissement de la liqueur bouillante, tandis qu'avec la chaux, la baryte et la strontiane, il ne s'en dépose point à mesure qu'elles se refroidissent, et qu'il faut, pour obtenir du kermès, traiter la liqueur par un acide.

Soufre doré. — Mélange qui a pour formule $Sb^2S^3, Sb^2S^5, Sb^2O^3$. Il est solide, jaune orangé, insoluble dans l'eau, et donne, lorsqu'on le calcine avec du charbon, un culot d'*antimoine* métallique.

Préparation. Si, après avoir obtenu le kermès, on verse dans l'eau mère filtrée, ou dans la liqueur qui surnage, quelques gouttes d'acide azotique, sulfurique ou chlorhydrique, l'on voit paraître un précipité jaune orangé, le *soufre doré,* qu'il s'agit simplement de laver et de dessécher (voy. la théorie du kermès, pour savoir ce qui se passe, p. 556).

Dans ces derniers temps, M. Bussy a signalé une fraude qui consiste à mêler avec le kermès, une énorme proportion de *sesquioxyde de fer.* On reconnaîtra cette altération en traitant le prétendu kermès par de l'acide chlorhydrique pur et concentré ; s'il y a du sesquioxyde de fer, il se dégagera peu de gaz acide sulfhydrique; il se déposera beaucoup de soufre, et la dissolution, d'un jaune plus ou moins foncé, contiendra du fer, dont on déterminera la présence à l'aide du cyanure de potassium et de fer, après l'avoir étendue de 4 à 5 fois son volume d'eau (voy. p. 496) ; toutefois, comme elle renferme aussi du chlorure d'antimoine, et que celui-ci serait précipité en blanc par l'eau (voy. p. 547), il faudrait, avant d'ajouter l'eau, verser dans la liqueur un peu de dissolution concentrée d'acide *tartrique,* qui s'opposerait à la précipitation de l'oxychlorure d'antimoine. (*Journ. de pharm.,* octobre 1849.)

Usages. En médecine, on se sert du kermès et du soufre doré pour remplir à peu près les mêmes indications; mais on préfère presque toujours le kermès. On l'emploie, 1° comme tonique du système pulmonaire dans la dernière période des inflammations aiguës des poumons, dans toutes les périodes des fluxions de poitrine appelées *catarrhales,* sans crachement de sang et sans une grande irritation de poitrine, dans la coqueluche lorsque l'irritation a cessé, dans l'engorgement des glandes du

poumon, dans les catarrhes chroniques, dans l'asthme humide, etc.; on l'administre à la dose de 5, 10 ou 15 centigrammes, dans du beurre de cacao, dans l'huile, dans un jaune d'œuf ou dans des extraits; 2° comme contro-stimulant, quoiqu'il soit bien moins énergique que le tartre stibié; 3° comme émétique : on fait prendre 30 à 50 centigrammes de kermès dans 100 ou 120 grammes de sirop d'ipécacuanha, que l'on donne par cuillerées à bouche, de quart d'heure en quart d'heure, jusqu'à ce que le vomissement ait lieu; 4° comme sudorifique et stimulant de la peau, dans les phlegmasies cutanées chroniques, telles que la gale, les dartres, etc., dans les rhumatismes lents, les sciatiques et gouttes anciennes : dans ce cas, on l'associe au camphre et à l'antimoine diaphorétique non lavé. Le *soufre doré* a été principalement préconisé contre la goutte : l'une et l'autre de ces préparations paraissent être d'une très-grande utilité dans le traitement de la plique polonaise. Administrées à haute dose, elles peuvent donner lieu à tous les symptômes de l'empoisonnement.

Empoisonnement par les préparations antimoniales. J'ai prouvé, en 1840, que les composés antimoniaux, après avoir été absorbés, peuvent être décelés dans la *rate*, les *reins*, les *poumons*, le *cœur*, et *notamment dans le foie*, et qu'ils sont éliminés au bout d'un certain temps, surtout par l'urine; MM. Millon et Laveran, après avoir vérifié ce fait, ont en outre découvert l'antimoine dans le *cerveau*, dans la *graisse* et dans les *os*. MM. Flandin et Danger, ne tenant aucun compte de mes expériences, avaient affirmé en 1842 qu'on ne trouvait pas ce métal dans les *poumons*, ni dans les systèmes *nerveux musculaire* et *osseux*; le procédé qu'ils employaient était donc vicieux en tous points, puisqu'il ne permettait pas de découvrir l'antimoine là où il était. Quel ne sera pas l'étonnement du lecteur, en voyant M. Pelouze donner la préférence à ce procédé sur tous les autres! (*Cours de chimie générale*, t. II, p. 529.) Le meilleur moyen de découvrir dans nos organes les traces de ce métal est celui qui a été indiqué par M. Millon, et qui consiste à dissoudre la matière organique suspecte dans l'acide chlorhydrique, à la détruire par le chlorate de potasse, et à précipiter l'antimoine par l'étain. J'avais conseillé de décomposer la matière animale par l'acide azotique, et mieux encore par l'azotate de potasse, ce qui donne de très-bons résultats (voyez mon *Traité de médecine légale*, t. III, 4e édit.). Maintenant est-il nécessaire, lorsqu'on a séparé l'antimoine sous forme de taches antimoniales (voyez p. 547), de recourir à la production d'un anneau, comme le conseille M. Pelouze (*ibid.*)? Nullement; ces taches sont tellement faciles à caractériser, qu'elles ne sauraient être confondues avec aucun autre corps : il

en est de ces taches comme de celles que l'on obtient avec l'*arsenic;* et puisque, dans le rapport sur l'affaire Lacoste, M. Pelouze a dit, après avoir examiné ces taches à l'aide de divers réactifs, *qu'il était impossible de ne pas reconnaître l'arsenic* aux caractères qu'elles avaient présentés, on ne voit pas pourquoi il sent le besoin d'extraire l'antimoine ou l'arsenic sous forme d'anneau.

DU TANTALE (COLOMBIUM). Ta. Équivalent = 1531,15.

Le tantale, découvert en 1801 par Hatchett, est excessivement rare : on le trouve, dans la *tantalite* et l'*yttrotantalite,* à l'état d'oxyde ou d'acide, combiné tantôt avec les oxydes de fer et de manganèse, tantôt avec l'yttria.

Il est sous forme de poudre noire qui, sous le brunissoir, prend de l'éclat métallique et une teinte gris de fer ; il est infusible au feu de forge et brûle au contact de l'air, en passant à l'état d'acide tantalique. Il se combine avec l'oxygène en deux proportions, et par des moyens indirects avec le soufre et le chlore pour former Ta^2S^3 et Ta^2Cl^3.

Extraction. On décompose le chlorure de tantale sec par le potassium au rouge naissant ; on traite la masse par l'eau qui dissout le chlorure de potassium formé, et le tantale se précipite.

DES OXYDES DE TANTALE.

Protoxyde, TaO. — Il est gris foncé et insoluble dans les acides. On l'obtient en décomposant l'acide tantalique dans un creuset brasqué.

Acide tantalique, Ta^2O^3. — Il est blanc, infusible, indécomposable par la chaleur, rougissant le tournesol quand il est hydraté, soluble dans les acides fluorhydrique et chlorhydrique; la potasse caustique et le bioxalate de potasse dissolvent l'acide hydraté, $Ta^2O^3,3HO$. On l'obtient en traitant le tantale par l'azotate de potasse dans un creuset, et en décomposant le tantalate qui en résulte par l'acide chlorhydrique.

DES SELS DE PROTOXYDE DE TANTALE.

Ces sels sont à peine connus. Ils ne sont qu'incomplétement précipités par l'acide chlorhydrique. L'eau bouillante les décompose en sels acides incolores qui se précipitent et en sels basiques solubles. Le zinc en sépare, au bout d'un certain temps, de l'acide tantalique, pourvu qu'ils soient unis à de l'acide chlorhydrique.

DU NIOBIUM ET DU PÉLOPIUM.

Le *niobium,* découvert par H. Rose en 1846, dans des *tantalites* provenant de l'Amérique septentrionale, est obtenu en chauffant dans un courant de gaz ammoniac du chlorure de niobium saturé de gaz ammoniac. Il est soluble dans un mélange d'acides azotique et fluorhydrique, et insoluble dans l'eau régale. Il forme avec l'oxygène de l'acide *niobique* blanc, jaunissant lorsqu'on le chauffe, et redevenant blanc par le refroidissement, décomposable par le *chlore* et le charbon, qui le convertissent, à une température rouge, en chlorure que l'eau transforme en acides *niobique* et chlorhydrique. L'acide niobique donne une liqueur bleue, lorsqu'on fait agir le zinc sur sa dissolution dans l'acide chlorhydrique. Le niobate de potasse, traité par un acide, puis par la teinture de noix de galle, donne un précipité brun foncé.

Le *pélopium,* obtenu pour la première fois en 1846 par H. Rose, forme avec l'oxygène de l'acide *pélopique,* lequel, traité par le *chlore* et le charbon, donne un chlorure jaune, fusible à 212°, décomposable par l'eau comme celui de niobium, et volatil. Le pélopate de potasse, traité par un acide, puis par la teinture de noix de galle, donne un précipité *orange.*

DE L'ILMÉNIUM. Il. Équivalent = 750.

L'ilménium, découvert en 1847 par Hermann, dans l'yttrotantalite de Sibérie, présente la plus grande analogie avec le tantale, le niobium et le pélopium; son existence est douteuse pour quelques chimistes. D'après Hermann, il forme avec l'oxygène de l'acide *ilménique* d'un jaune foncé quand il a été calciné, insoluble dans l'acide chlorhydrique, alors même qu'il est hydraté, formant avec l'acide sulfurique un composé qu'une grande quantité d'eau décompose en laissant précipiter de l'acide *ilménique* hydraté. L'*ilménate de soude,* mêlé à de l'acide chlorhydrique, donne, avec la noix de galle ou avec le cyanure jaune de potassium et de fer, des précipités bruns beaucoup plus foncés que ceux que l'on obtient dans les mêmes conditions avec le tantalate ou le niobate de soude.

DU BISMUTH. Bi. Équivalent = 1330.

Le bismuth se trouve, 1° à l'état natif, en France, en Saxe, en Bohême, en Souabe, en Suède; mais il contient toujours un peu d'arsenic et d'ar-

gent; 2° combiné avec l'oxygène; 3° uni avec le soufre, le tellure, le plomb et l'arsenic.

Il est solide, d'une couleur blanche rougeâtre, très-fragile, à moins qu'il ne soit très-pur, car alors il est un peu ductile; il est formé de grandes lames brillantes; son poids spécifique varie de 9,83 à 9,88.

Il entre en fusion à la température de 264°; si on le laisse refroidir très-lentement, il cristallise en cubes tellement disposés les uns par rapport aux autres, qu'ils forment une pyramide quadrangulaire renversée; on n'observe ce phénomène qu'autant que le métal est pur; comme l'eau il se dilate au moment de sa solidification. Les cristaux de bismuth sont ordinairement recouverts d'une couche très-mince d'oxyde qui leur donne de belles teintes rouges, bleues et vertes. Il est complétement volatil sous le charbon, à une température d'environ 30° du pyromètre de Wedgwood (Chaudet).

Il n'agit ni sur l'air ni sur le gaz oxygène secs, à la température ordinaire; mais il se ternit dans ces gaz humides. Il s'oxyde à l'aide de la chaleur, et l'absorption de l'oxygène est accompagnée d'un dégagement de calorique et de lumière, comme on peut s'en convaincre en projetant sur le sol du bismuth chauffé au rouge blanc. Le *phosphore* ne se combine pas directement avec le bismuth; il existe cependant un composé de phosphore et de ce métal, facilement décomposable à une température peu élevée, et que l'on obtient en traitant une dissolution saline de bismuth par le phosphure d'hydrogène gazeux. Le *soufre* s'unit avec lui à l'aide de la chaleur; en fondant parties égales de bismuth et de soufre, et en abandonnant la masse à un refroidissement lent, on obtient un monosulfure, $Bi\,S$, qui cristallise dans l'excès du bismuth; on décante celui-ci pendant qu'il est encore liquide. Il existe encore un sesquisulfure, $Bi^2\,S^3$, noir, floconneux, et insoluble dans l'eau, que l'on prépare en précipitant un sel de bismuth par l'acide sulfhydrique; on le trouve en Suède, en Saxe et en Bohême, mais il n'est pas pur.

L'*iode* peut s'unir au bismuth; l'iodure qui en résulte, $Bi^2\,I^3$, est brun-marron et insoluble dans l'eau.

Le *chlore* gazeux se combine avec ce métal réduit en poudre fine, et il y a dégagement de calorique et de lumière d'un bleu pâle. Le chlorure, $Bi^2\,Cl^3$, connu autrefois sous le nom de *beurre de bismuth*, est blanc, déliquescent, fusible, volatil, et se transforme dans l'eau en oxychlorure blanc insoluble, $Bi^2\,Cl^3, 2\,Bi^2\,O^3, 3\,HO$, et en chlorure qui reste dissous dans l'acide chlorhydrique formé aux dépens de l'hydrogène de l'eau. Le chlorure de bismuth est soluble dans l'acide chlorhydrique faible, et il se produit un chlorhydrate de chlorure. On l'obtient en

chauffant 1 partie de bismuth avec 2 de sublimé corrosif. Ce chlorure peut former des combinaisons doubles avec les chlorures alcalins.

Le bismuth n'exerce aucune action sur l'*azote*. Si on le laisse dans l'*eau* au contact de l'air, on obtient des paillettes blanches de carbonate de bismuth; il ne décompose l'eau lentement et difficilement qu'à une température très-élevée. Il n'agit pas sur les acides *borique, carbonique* et *phosphorique*. L'acide *sulfurique* concentré et bouillant se combine avec lui après l'avoir oxydé; d'où il suit qu'une portion d'acide est décomposée, et qu'il y a dégagement de gaz acide sulfureux. L'acide *sulfureux* n'agit point sur lui. L'acide *azotique* l'attaque, et se décompose avec d'autant plus d'énergie qu'il est plus concentré; le métal s'oxyde et se dissout dans la portion d'acide non décomposé, il se dégage du gaz bioxyde d'azote. L'acide *chlorhydrique* liquide n'agit que très-lentement sur le bismuth. L'acide *arsénique* peut aussi se combiner avec lui après l'avoir oxydé.

Le bismuth s'allie à plusieurs métaux et donne des alliages très-fusibles, mais il ne forme avec ceux qui ont été précédemment étudiés que des composés peu importants.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° sa dissolution dans l'acide azotique, avec lequel il forme un azotate facilement reconnaissable (voy. *Sels*).

Extraction. Si le bismuth que l'on trouve à l'état natif ne contient pas du cobalt, on se borne à le fondre; il ne tarde pas à se rassembler au fond des creusets et à se séparer de la gangue; dans le cas où celle-ci serait très-abondante, il faudrait mêler la mine avec un fondant terreux et alcalin. Si le bismuth natif contient du cobalt, on le chauffe dans des tuyaux de fer que l'on incline légèrement dans un fourneau; le bismuth fond et vient se condenser dans un récipient de fer, mais il contient presque toujours de l'arsenic, du plomb, de l'argent et un peu de soufre; on le chauffe jusqu'au rouge avec un dixième de son poids d'azotate de potasse qui acidifie le soufre et l'arsenic, et oxyde en partie le bismuth et le plomb; on traite par l'eau, qui dissout le sulfate et l'arséniate de potasse, et laisse du bismuth, de l'oxyde de bismuth, du plomb et de l'argent; on dissout ce mélange dans l'acide azotique, et on en sépare l'argent par l'acide chlorhydrique, et le plomb par l'acide sulfurique; enfin on décompose l'azotate de bismuth par la potasse, et on réduit l'oxyde précipité, au moyen du charbon.

On peut obtenir du bismuth pur en fondant dans un creuset un mélange de sous-azotate de bismuth et de flux noir (charbon et carbonate de potasse).

DES OXYDES DE BISMUTH.

Protoxyde, Bi^2O^3. — On trouve quelquefois un peu de cet oxyde à la surface du bismuth natif *anhydre*. Il est d'un beau jaune, fusible à la température rouge-cerise, et susceptible de donner un verre jaune qui perce les creusets. Il n'éprouve aucune altération de la part de l'air ni du gaz oxygène. L'hydrogène et le carbone s'emparent de son oxygène à une température élevée. Le soufre le décompose également, et s'unit à l'oxygène pour former de l'acide sulfureux, et au métal qu'il fait passer à l'état de sulfure. Le chlore en sépare l'oxygène et se combine avec le métal, pourvu que la température soit assez élevée; à froid, il n'exerce aucune action sur lui. Il est insoluble dans l'eau et les alcalis. L'acide azotique le dissout à merveille. Il est formé de 89,86 de bismuth et de 10,14 d'oxygène. On le fait servir de fondant aux dorures sur porcelaine. On l'obtient en décomposant le sous-azotate de bismuth par la chaleur. A l'état d'*hydrate,* le protoxyde de bismuth est blanc et insoluble dans l'eau; si on le fait bouillir avec un excès de dissolution alcaline, il se déshydrate et cristallise en petites aiguilles brillantes. On l'obtient en décomposant un sel soluble de bismuth par l'ammoniaque.

Peroxyde (*acide bismuthique*), Bi^2,O^5. — Il est solide, d'un brun foncé, comme l'oxyde puce de plomb, et il fournit, par une chaleur capable de volatiliser le mercure, de l'oxygène et du bismuthate de protoxyde; quelques chimistes pensent, au contraire, qu'il se transforme en un oxyde intermédiaire, BiO^2. Il ne peut se combiner avec les acides qu'autant qu'il perd de l'oxygène et qu'il est ramené à l'état de protoxyde; c'est ainsi qu'il agit à froid sur les acides sulfurique, phosphorique et chlorhydrique concentrés, et à une légère chaleur sur l'acide azotique. Il ne se combine que difficilement avec les alcalis.

Préparation. En chauffant dans un creuset de la soude avec du protoxyde de bismuth, celui-ci s'oxyde, et l'on obtient du bismuthate de soude (Jacquelain). Si l'on vient à faire bouillir ce sel avec un excès de soude, l'acide bismuthique se *deshydrate* et se dépose (Frémy).

Bismuthates de protoxyde de bismuth.—Il existe plusieurs composés de ces deux oxydes; celui qui a pour formule Bi^2O^5,Bi^2O^3 est décomposé par les acides, sous l'influence de la chaleur, en oxygène et en un sel de protoxyde.

Sous-oxyde de bismuth.—On a encore admis un sous-oxyde noir, qui s'enflamme à l'air comme de l'amadou, et que l'on obtient en chauffant

le bismuth à une température qui dépasse à peine le point de fusion de ce métal.

DES SELS DE BISMUTH.

Ils sont en général d'une couleur blanche. Les dissolutions de bismuth sont incolores et précipitées en blanc par l'eau, qui les transforme en un sel acide soluble et en un sous-sel insoluble. L'acide sulfhydrique et les sulfures solubles les précipitent en noir (sulfure de bismuth). La potasse, la soude et l'ammoniaque très-concentrées en séparent l'oxyde, qui est alors d'une couleur jaune; mais qui serait blanc si les liqueurs étaient étendues d'eau, parce qu'il contiendrait du sous-sel (Jacquelain); ce précipité est insoluble dans un excès d'alcali. Les carbonates de potasse et de soude y font naître un précipité blanc insoluble dans un excès de carbonate. Le *sesquicarbonate d'ammoniaque* les précipite et *redissout le précipité* s'il est employé en excès, propriété que l'on peut mettre à profit, d'après Léonard Laugier, pour séparer le bismuth de plusieurs autres métaux. L'infusion de noix de galle les précipite en jaune légèrement orangé, et le chromate de potasse en jaune. Le fer, le zinc et l'étain, en séparent le bismuth; le cuivre n'agit qu'avec lenteur.

Azotate, $Bi^2O^3, 3AzO^5, 3HO$. — Il cristallise en gros prismes quadrilatères comprimés, d'une couleur blanche, rougissant l'*infusum* de tournesol; il attire légèrement l'humidité de l'air, et sa surface se recouvre d'un peu d'oxyde blanc; chauffé jusqu'au rouge, il fournit de l'oxyde jaune: c'est même en suivant ce procédé que l'on peut se procurer avec plus d'avantage l'oxyde de bismuth. Il se dissout très-bien dans l'eau, pourvu qu'il soit assez acide; cette dissolution, versée peu à peu dans une grande masse d'eau, est subitement décomposée, et transformée en *azotate de bismuth basique* insoluble, qui se précipite sous forme de flocons blancs ou de paillettes nacrées, et en azotate acide qui reste en dissolution; le précipité, bien lavé, constitue le *blanc de fard* ou le *magistère de bismuth*, Bi^2O^3, AzO^5, HO; toutefois sa composition varie suivant la quantité d'eau employée à sa précipitation, suivant la température et le temps pendant lequel le sous-sel et l'eau ont été en contact: on peut lui enlever tout l'acide en le traitant à plusieurs reprises par l'eau bouillante; calciné avec du charbon, il laisse du bismuth; il est soluble dans l'acide azotique. On peut se servir de l'azotate de bismuth comme encre de sympathie: en effet, les caractères tracés sur le papier avec sa dissolution sèchent et disparaissent; mais ils de-

viennent visibles et noircissent aussitôt qu'on les met en contact avec le gaz acide sulfhydrique ou les sulfures, qui transforment le sel incolore en sulfure noir. Le blanc de fard (azotate basique) est employé avec succès dans certaines douleurs d'estomac, connues sous le nom de *crampes ;* on en fait prendre 40 ou 50 centigrammes dans du sirop de guimauve; cinq minutes après, on en donne une nouvelle dose; il serait imprudent d'en administrer beaucoup plus à la fois, car il est vénéneux; uni à la magnésie et au sucre, il a été très-utile pour arrêter certains vomissements chroniques, des diarrhées, etc.; on l'a également prescrit contre le pyrosis, les gastro-entéralgies, le choléra spasmodique, etc. On *prépare* l'azotate de bismuth en faisant dissoudre le métal dans de l'acide azotique affaibli; il se dégage du gaz bioxyde d'azote.

DU PLOMB. Pb. Équivalent = 1294,5.

Le plomb se trouve, 1° à l'état natif dans les laves tendres de l'île de Madère; 2° combiné avec l'oxygène; 3° avec le soufre ou avec quelque autre corps simple, tel que le chlore; 4° avec l'oxygène et un acide formant des sels.

Le plomb est gris bleuâtre, brillant, d'une odeur particulière; il est assez mou pour qu'on puisse le rayer avec l'ongle, et le plier en tous sens; il est très-peu sonore, plus malléable que ductile, et ne jouit presque d'aucune ténacité; son poids spécifique est de 11,445 s'il est pur.

Il fond à la température de 335°; si on le laisse refroidir, il cristallise en pyramides quadrangulaires ou en octaèdres réguliers s'il est parfaitement pur; si, au contraire, on continue à le chauffer jusqu'au blanc, il se volatilise lentement. Soumis à l'action du gaz *oxygène* ou de l'*air* atmosphérique, le plomb fondu passe d'abord à l'état de protoxyde jaune, puis à l'état d'oxyde rouge (minium), et il y a dégagement de calorique; à la température ordinaire, le gaz oxygène le ternit, tandis que l'air atmosphérique, après l'avoir transformé en protoxyde, lui cède son acide carbonique, et le change en carbonate de protoxyde blanc; ces phénomènes sont d'autant plus sensibles, que l'air ou l'oxygène sont plus souvent renouvelés; cependant cette couche est si mince, que l'on retrouve, en grattant légèrement, même avec l'ongle, le plomb présentant tout son brillant métallique.

L'*hydrogène* et le *bore* sont sans action sur le plomb. Le *carbone* peut s'unir avec lui par des moyens indirects et former un carbure noir; on l'obtient en décomposant par le feu le cyanure de plomb ou des sels de plomb à acides végétaux. Le *phosphore* peut se combiner directement

avec lui à l'aide de la chaleur, et former un phosphure gris bleuâtre, très-malléable, mou, moins fusible que le plomb.

Lorsqu'on fait fondre dans un creuset du plomb et un excès de *soufre,* on obtient un protosulfure, Pb S, et il y a dégagement de calorique et de lumière. On trouve ce sulfure très-abondamment dans la nature, cristallisé en octaèdres, ou en cubes, ou en lames; il existe en France, en Espagne, en Allemagne, et surtout dans le Derbyshire en Angleterre; il est connu sous le nom de *galène,* et alors il est souvent mêlé ou combiné avec d'autres sulfures, comme le sulfure d'argent, celui d'antimoine, celui de zinc, etc. Le *protosulfure* pur est solide, brillant, d'une couleur bleue; il ne fond pas aussi facilement que le plomb; chauffé dans un creuset brasqué, il se vaporise en partie; une autre portion se décompose en soufre et en sous-sulfure. Si on le chauffe avec le contact de l'air ou du gaz oxygène, il se transforme en gaz acide sulfureux et en sulfate de protoxyde, et si la température est très-élevée, il fournit, outre ces deux produits, du plomb métallique. On l'emploie pour en extraire le métal; les potiers de terre s'en servent sous le nom d'*alquifoux,* pour vernir leur poterie. M. Becquerel est parvenu à l'obtenir cristallisé en tétraèdres réguliers en employant un procédé électro-chimique.

On peut, en précipitant l'*azotate* de plomb par l'iodure de potassium, obtenir un *iodure* de plomb jaune doré, PbI, soluble dans 1235 parties d'eau froide et dans 194 d'eau bouillante et cristallisable en paillettes hexagones régulières; il a été employé contre certaines maladies cutanées. Il existe encore d'autres *composés bleus* d'iode et de plomb qui n'offrent aucun intérêt pour la médecine.

La combinaison du *chlore* gazeux et du plomb s'opère sans dégagement de lumière. Le chlorure formé, Pb Cl, se trouve dans la nature, et a été connu sous les noms de *muriate de plomb,* de *plomb corné,* et d'*hydrochlorate de plomb.* Il est blanc, demi-transparent, inaltérable à l'air, fusible au-dessous de la chaleur rouge, volatil à une température plus élevée; il a une saveur sucrée et se dissout dans 135 parties d'eau froide, et dans 33 d'eau bouillante; cette dissolution fournit par l'évaporation des prismes hexaèdres, incolores, brillants et satinés. Il est sans usages; mais on pourrait, d'après Coullier, le substituer à la céruse dans la peinture à l'huile, pour éviter l'altération que l'acide sulfhydrique fait éprouver au blanc de plomb ordinaire. On l'obtient en versant du chlorure de sodium dans une dissolution d'azotate de plomb.

Le chlorure et l'oxyde de plomb peuvent se combiner en plusieurs proportions. L'*oxychlorure,* Pb Cl, 7 Pb O, constitue le *jaune minéral,* jaune de *Cassel,* jaune de *Turner,* etc. On prépare ces oxychlorures tantôt en

fondant ensemble 10 parties de minium et 1 partie de sel ammoniac, tantôt en fondant 1 partie de chlorure de plomb avec 6 ou 8 parties de litharge ou de massicot, etc.

L'*azote* n'agit point sur le plomb. Il en est de même de l'*eau* privée d'air; mais si ce liquide a le contact de l'atmosphère, le métal passe à l'état de protoxyde, qui ne tarde pas à absorber l'acide carbonique, en sorte qu'au bout d'un certain temps, il renferme du carbonate de plomb dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique.

Les acides *borique, carbonique, phosphorique* et *sulfureux*, sont sans action sur le plomb. L'acide *sulfurique* concentré, qui ne l'attaque pas à froid, lui cède une portion de son oxygène à l'aide de la chaleur : il se dégage du gaz acide sulfureux, et le protoxyde formé se combine avec l'acide non décomposé. L'acide *azotique* très-concentré n'agit pas sur le plomb, même lorsqu'il est bouillant; étendu d'un peu d'eau, il l'attaque avec énergie, le transforme en protoxyde et le dissout; la portion d'acide décomposée pour oxyder le métal passe à l'état de gaz bioxyde d'azote. L'acide *chlorhydrique* liquide agit à peine sur le plomb. L'acide *sulfhydrique* est décomposé par ce métal, qui le transforme en sulfure noir, tandis que l'hydrogène se dégage. L'acide *fluorhydrique* est sans action sur lui. Il décompose l'acide *arsénique* à l'aide de la chaleur. On n'a pas déterminé comment les acides *molybdique, tungstique* et *chromique,* se comportent avec le plomb.

Plusieurs des métaux précédemment étudiés peuvent s'allier avec lui; je vais examiner les principaux de ces alliages : 1° *Alliages de parties égales de plomb et d'étain.* Lorsqu'on fait fondre ces deux métaux, on obtient un alliage solide, grisâtre, qui fond plus facilement que l'étain, et qui est connu sous le nom de *soudure des plombiers,* parce qu'il sert à souder les tuyaux de plomb; à une température élevée, il absorbe l'oxygène, décompose l'air, et donne lieu à un grand dégagement de calorique et de lumière; avec 92 parties d'étain et 8 de plomb, on fabrique les fontaines, les plats, la vaisselle; avec 80 d'étain et 20 de plomb, on fait les cuillers, les flambeaux, les écritoires. 2° *Alliage de 20 parties d'antimoine et de 80 parties de plomb.* Il est solide, malléable, plus dur que le plomb, et fusible au-dessous du rouge-cerise; on s'en sert pour faire les caractères d'imprimerie. 3° L'alliage fusible de *d'Arcet* est formé de 2 parties de bismuth, de 1 partie de plomb et de 1 partie d'*étain;* il est remarquable en ce qu'il fond à 93°, 75; uni à une petite quantité de mercure, il devient encore plus fusible, et peut servir à faire des injections anatomiques. L'alliage composé de 5 parties de bismuth, de 2 d'étain et de 3 de plomb, fond à 91° 6 c.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° sa dissolution dans l'acide azotique, qui produit un azotate facilement reconnaissable (voy. *Sels de plomb*).

Usages. Le plomb est très-malléable; on peut le réduire en feuilles très-minces dont tout le monde connaît les nombreux emplois; quoique peu ductile, on est parvenu à le tirer en fils qui par leur souplesse peuvent remplacer la paille et l'osier pour attacher les plantes, etc.

Il est employé pour préparer des balles, de la grenaille, la soudure des plombiers, les caractères d'imprimerie, le blanc de plomb, la litharge, le massicot, le minium; il sert à la construction des bassins, des conduits, des réservoirs, des chaudières, des chambres où l'on prépare l'acide sulfurique, etc.; il entre dans la composition des émaux.

Desbassyns de Richemont a soudé le plomb avec lui-même, sans employer aucun autre métal; pour cela il fait fondre sur la partie de plomb à souder, préalablement bien décapée, une petite lame de plomb, à l'aide de la chaleur produite par la combustion du gaz hydrogène avec l'air; le plomb ainsi fondu n'étant mélangé d'aucune partie d'oxyde, parce que l'hydrogène le réduit aussitôt qu'il se forme, il y a une parfaite homogénéité dans tous les points de contact : on désigne cette opération sous le nom de *soudure autogène ;* elle est très-utile dans la construction des chambres de plomb.

Émaux. — On donne le nom d'*émail* à des produits vitrifiés, transparents ou opaques, incolores ou colorés, formés principalement par le protoxyde de plomb; ceux qui sont opaques contiennent de l'oxyde d'étain, ceux qui sont colorés renferment un oxyde métallique coloré. — *Émail blanc.* On fait chauffer, avec le contact de l'air, 100 parties de plomb et 15 à 40 parties d'étain : lorsque ces métaux sont transformés en oxydes, on fait fondre dans un four à faïence 100 parties du produit avec 25 ou 30 parties de sel commun, 75 parties de sable, et 25 parties de talc (Clouet). On s'en sert pour vernir la faïence, etc.

Extraction.—Exploitation du sulfure. On triture et on lave ce minerai pour en séparer la gangue, puis on le grille; cette opération peut déjà fournir un peu de plomb, si la température est très-élevée; mais le produit du grillage consiste principalement en oxyde, en sulfate, et en une petite proportion de sulfure de plomb. On le traite dans le fourneau à manche, par de la grenaille de fer, et par du charbon de terre ou de bois; le charbon décompose l'oxyde et le sulfate de plomb, tandis que le fer s'empare du soufre du sulfure; le plomb mis à nu ne tarde pas à couler dans des bassins : on l'appelle *plomb d'œuvre ;* il contient le plus souvent du zinc, de l'antimoine, du cuivre et de l'argent; on le fait

chauffer avec le contact de l'air; le zinc et l'antimoine s'oxydent facilement, et font partie des premières portions de massicot obtenues; si l'on continue à chauffer, le cuivre s'oxyde également, s'unit au massicot déjà formé, et il reste une portion de *plomb métallique.* Le massicot obtenu dans cette opération peut servir dans les fabriques de poterie.

On peut se procurer du plomb parfaitement pur, en décomposant le carbonate de plomb de Clichy par du charbon, ou en calcinant dans un creuset brasqué de l'oxyde de plomb obtenu par la calcination de l'azotate de plomb cristallisé.

DES OXYDES DE PLOMB.

Sous-oxyde, 2 Pb O. — Cet oxyde, découvert par Dulong et étudié depuis par M. Pelouze, est un produit de l'art. Il est d'un noir foncé tantôt terne, tantôt légèrement velouté. Chauffé vers le rouge sombre, il fournit du plomb et du protoxyde. Mêlé avec une petite quantité d'eau, au contact de l'air, il s'échauffe fortement et se convertit en protoxyde hydraté blanc. Les acides et les alcalis solubles le changent en métal et en protoxyde. Le mercure ne lui enlève pas la moindre quantité de métal; une dissolution bouillante de sucre de canne n'en sépare point de protoxyde, ce qui prouve qu'il n'est pas un mélange de métal et de protoxyde, mais bien un oxyde à part. On l'obtient en décomposant l'oxalate neutre de plomb par la chaleur vers 300° (Pelouze, *Journ. de pharm.,* année 1842).

Protoxyde (*massicot, litharge*), Pb O. — Cet oxyde ne se trouve dans la nature qu'en combinaison avec des acides. Il est solide, jaune, facilement fusible, fixe et indécomposable par la chaleur; si on le laisse refroidir lentement lorsqu'il a été fondu, il cristallise en lames brillantes, jaunes ou d'un jaune rougeâtre, que l'on désigne sous le nom de *litharge.* A environ 300°, il absorbe le gaz oxygène de l'air et passe à l'état de minium (plombate de protoxyde de plomb); à froid, il s'unit avec l'acide carbonique qui se trouve dans l'atmosphère; c'est ainsi que par la formation de cette couche de carbonate de plomb insoluble à la surface des lames qui servent de toitures, le plomb se trouve préservé d'une oxydation plus considérable. Le carbone, l'hydrogène, et tous les corps susceptibles d'absorber l'oxygène, le décomposent et le transforment en plomb métallique. Délayé dans l'eau et mis en contact avec du chlore gazeux, il est en partie décomposé; le chlore forme, avec le plomb, du chlorure blanc, et l'oxygène se porte sur une portion de protoxyde qu'il transforme en bioxyde. Il se dissout en petite quantité dans

l'eau distillée pure (1 partie sur 7,000 parties d'eau); à l'état d'*hydrate*, 3 PbO, HO, il est très-soluble dans la potasse, la soude, la baryte, la strontiane et la chaux, avec lesquelles il forme des dissolutions (*plombites*) que l'on peut obtenir cristallisés en écailles blanches, ainsi que l'a fait voir Berthollet; toutefois, semblable au protoxyde d'étain, il se déshydrate sous l'influence même des alcalis qui le tiennent en dissolution, et il se précipite à l'état cristallin et anhydre (Frémy). Le protoxyde de plomb dissout l'acide silicique et l'alumine à une température élevée, en sorte qu'il est impossible de le fondre dans les creusets de terre, sans que ceux-ci soient attaqués; il est le seul oxyde de plomb susceptible de se combiner avec les acides sans se décomposer. Chauffé jusqu'au rouge avec du chlorate de potasse, il passe à l'état de bioxyde. Lorsqu'on sature la soude bouillante marquant 45 à 50 degrés par de l'hydrate de protoyde de plomb, et qu'on laisse refroidir la liqueur, il se dépose un oxyde rose de plomb cristallisé en cubes assez réguliers, composé de 92,83 de plomb et de 7,17 d'oxygène (Calvert, *Ann. de chim.*, juin 1843). La litharge exerce une action vive sur tous les sulfures, même à une température peu élevée; le sulfure peut être décomposé en totalité par l'oxygène de la litharge, qui transforme le soufre en acide sulfureux. (voy. le mémoire de M. Berthier, *Annales de chimie*, novembre 1828).

Le protoxyde de plomb est formé de 92,83 de plomb et de 7,17 d'oxygène.

Le massicot est employé pour faire du blanc de plomb, il entre dans la composition du jaune de Naples, etc. La litharge sert à préparer le sel et l'extrait de saturne, l'emplâtre diapalme, l'onguent de la mère, etc.

On obtient le protoxyde de plomb anhydre en faisant fondre du plomb dans un four à réverbère sous l'influence d'un courant d'air; il faut agiter le plomb fondu, et ramener sans cesse sur les bords toute la couche d'oxyde formé, afin de renouveler les surfaces. Les litharges du commerce ne sont pas pures; la litharge anglaise contient du fer et de l'argent, celle d'Allemagne renferme du fer et du cuivre en proportions variables, celle de France contient aussi du fer et un peu moins de cuivre que la précédente. On prépare l'oxyde de plomb *hydraté* en décomposant un sel de protoxyde de plomb par l'ammoniaque.

Bioxyde (*oxyde puce*, acide plombique), PbO^2. — Cet oxyde, d'une couleur puce, est le produit de l'art; il est décomposé par la chaleur en gaz oxygène et en protoxyde de plomb. Mis en contact avec l'eau et avec un excès de chlore gazeux, il n'éprouve aucune altération, d'après Vauquelin; trituré avec du soufre, il lui cède une portion de son oxygène, forme du gaz acide sulfureux, et il y a dégagement de calorique et de

lumière si le mélange est bien sec. Le gaz acide sulfureux s'empare d'une grande partie de son oxygène, le ramène à l'état de protoxyde, et se transforme en acide sulfurique, qui s'unit au protoxyde et forme ainsi un sulfate. Il ne se combine pas avec les acides, et ne forme par conséquent jamais de sels. L'acide azotique ne lui fait éprouver aucun changement. Chauffé dans un creuset d'argent avec un excès de potasse ou de soude, il donne des *plombates* que l'on peut faire cristalliser dans une eau alcaline. On peut obtenir tous les plombates en calcinant à l'air un mélange d'un oxyde métallique et de protoxyde de plomb, car celui-ci se transformera en acide plombique (Frémy). Il est formé de 86,67 de plomb et de 13,33 d'oxygène. Il est employé dans les laboratoires comme corps oxygénant. On l'obtient en chauffant le minium avec 5 à 6 parties d'acide azotique étendu de son poids d'eau; il se forme de l'azotate de protoxyde de plomb soluble et du *bioxyde* qui reste au fond du matras, et qui doit être lavé avec de l'eau chaude (voy. *Minium*).

Minium. — Ce corps, regardé pendant longtemps comme du bioxyde de plomb, est formé de bioxyde et de protoxyde (plombate de protoxyde de plomb) en proportions différentes, suivant que le grillage a été plus ou moins prolongé : ainsi on pourra avoir $2PbO, PbO^2$ (Dumas), ou bien PbO, PbO^2 (Berzelius), ou bien $5PbO, PbO^2$ (Longchamp). Il existe en masses informes d'un rouge peu éclatant, à Langenberg au pays de Hesse-Cassel. Il est d'une belle couleur rouge, susceptible d'être décomposé par la chaleur en oxygène et en protoxyde; il est fusible, et n'a aucune action sur l'air ni sur le gaz oxygène. Il n'est que très-peu soluble dans l'eau, d'après Vauquelin. L'acide azotique dissout le protoxyde, et laisse le bioxyde brun insoluble. Traité par l'acide chlorhydrique, il est décomposé, et l'on obtient du chlorure de plomb d'un blanc jaunâtre, du chlore et de l'eau ; ce qui prouve que l'oxygène du minium se combine avec l'hydrogène de l'acide, tandis que le métal s'empare d'une portion de chlore mis à nu. Il se combine avec la potasse, la soude, la chaux, etc., mais moins facilement que le protoxyde. Le minium du commerce contient presque toujours du protoxyde de plomb et quelquefois du bioxyde de cuivre. Il est employé à faire le cristal, les vernis sur les poteries, et en peinture.

On prépare le minium en chauffant le massicot ou protoxyde de plomb avec le contact de l'air. Pour cela on place le massicot dans des cuvettes en tôle peu profondes, et on les introduit dans le four qui a servi à la préparation du massicot, afin de profiter de la chaleur perdue dont le degré est très-convenable à l'opération; on abandonne le tout ainsi pendant vingt-quatre heures, alors le massicot absorbe de l'oxygène et pro-

duit du minium; mais comme dans cet état il contiendrait encore beaucoup de protoxyde, on le chauffe de nouveau, et même jusqu'à huit fois, mais le plus ordinairement trois; chaque opération portant le nom de *feu*, on désigne, dans le commerce, la qualité du minium par le nombre de *feux* qu'il a subis.

Le minium obtenu par la calcination à l'air du carbonate de plomb, étant le plus divisé, est aussi le plus beau; il porte le nom de *mine orange*.

On peut avoir du minium hydraté en versant du plombate de potasse dissous dans une dissolution de plombite de la même base; il se précipite du minium hydraté jaune (plombate de protoxyde), qui devient d'un très-beau rouge par une légère dessiccation.

DES SELS DE PLOMB.

Parmi les oxydes de plomb, il n'y a que le protoxyde qui puisse se combiner avec les acides et former des sels, qui sont pour la plupart insolubles. Ceux qui se dissolvent fournissent des liquides incolores, doués d'une saveur styptique plus ou moins douceâtre; ils donnent, par l'acide sulfhydrique et par les sulfures solubles, un précipité noir de sulfure de plomb, un précipité jaune-serin de chromate de plomb par l'acide chromique et par les chromates solubles, jaune orangé par l'acide iodhydrique ou par les iodures (le précipité est de l'iodure de plomb), un précipité blanc de protoxyde par la potasse, la soude ou l'ammoniaque; ce précipité jaunit lorsqu'on le fait sécher, et se redissout à merveille dans un excès de potasse ou de soude; si, avant de décomposer la dissolution de plomb par les alcalis, on l'étend d'une suffisante quantité de chlore liquide, le précipité, jaune d'abord, devient rouge, et finit par passer à l'état de bioxyde brun, phénomène qui dépend de ce que l'eau a été décomposée; son oxygène s'est porté sur le protoxyde de plomb, tandis que le chlore s'est uni à l'hydrogène. Les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, transforment les dissolutions de plomb en carbonate de plomb blanc insoluble ou peu soluble dans l'eau. Elles sont précipitées en blanc par l'acide sulfurique et par les sulfates solubles : dans ce cas, le précipité est du sulfate de plomb. Enfin le zinc, le fer et l'étain, ayant plus d'affinité pour l'oxygène et pour l'acide que le plomb, précipitent celui-ci à l'état métallique.

Tous les sels de plomb solubles sont vénéneux; il en est de même de ceux qui sont insolubles et qui se transforment dans l'estomac en sels

solubles : aussi faut-il proscrire l'usage du plomb pour tout ce qui peut servir à la préparation des aliments.

Carbonate, PbO,CO^2. — On trouve ce sel en France, en Bretagne, au Hartz, en Bohême, en Écosse et en Daourie. Il est tantôt cristallisé en prismes rhomboïdaux, ou en octaèdres réguliers, ou en petites paillettes brillantes, transparentes, d'une couleur blanche ou jaune brunâtre; tantôt en petites masses. Celui que l'on prépare dans les laboratoires est pulvérulent, blanc et insipide; chauffé doucement, il se décompose en acide carbonique et en oxyde de plomb; si la température est insuffisante pour fondre le protoxyde, et qu'il ait le contact de l'air, il donne la *mine orange* (voy. *Minium*). Soumis à l'action du chalumeau, il laisse du plomb métallique. Il est insoluble dans l'eau, à moins que celle-ci ne contienne du gaz acide carbonique. Barruel et Mérat ont retiré 64 grammes de carbonate de plomb très-bien cristallisé, en faisant évaporer six voies d'eau laissées pendant deux mois dans une cuve doublée en plomb, qui avait été exposée à l'air, et par conséquent en contact avec le gaz acide carbonique (thèse de Mérat sur la *colique de plomb*). La céruse, préparée, *comme il sera dit bientôt*, par le procédé hollandais, est un composé de carbonate de plomb et de protoxyde de plomb hydraté, $2PbO, CO^2, PbO, HO$; elle est employée pour étendre les couleurs; on s'en sert aussi pour dessécher les huiles et pour peindre les boiseries des appartements; mais j'ai déjà dit qu'on devait lui préférer l'oxyde de zinc pour cet usage (voy. p. 475); elle est toujours mélangée d'un peu de charbon ou d'indigo pour lui donner un reflet bleu; celle de Hollande est colorée par du sulfure de plomb. Les céruses du commerce, telles que le blanc de Venise, le blanc de Hambourg et le blanc de Hollande, contiennent parties égales au moins de sulfate de baryte, qui est nécessaire pour leur donner de l'opacité; ce dernier contient 3 parties de ce sulfate sur 4.

Préparation. On fait arriver un courant de gaz acide carbonique dans une dissolution d'*acétate de plomb tribasique soluble*; il se précipite du carbonate de plomb, et le sel se trouve ramené à l'état d'acétate monobasique.

$$\underset{\text{Protox. de plomb.}}{\underline{3\,PbO}},\ \underset{\text{A. acétique.}}{\underline{H^3C^4O^3}},\ \underset{\text{A. carboniq.}}{\underline{2\,CO^2}} = \underset{\text{Carb. de plomb.}}{\underline{2\,PbO,\,CO^2}},\ \underset{\text{Protox. de plomb.}}{\underline{PbO}},\ \underset{\text{A. acétique.}}{\underline{H^3C^4O^3}}$$

A l'aide de la litharge, on la transforme de nouveau en acétate de plomb tribasique soluble, que l'on décompose encore par l'acide carbonique; on lave bien le carbonate précipité, et on le livre au commerce après

l'avoir fait sécher : tel est le procédé suivi dans l'usine de *Clichy*. En Hollande, on prépare le blanc de plomb en soumettant les lames de ce métal à l'action de la vapeur du vinaigre, de l'air et de l'acide carbonique; ce dernier est obtenu par la décomposition du fumier; le plomb s'oxyde, passe à l'état d'acétate basique, qui est ensuite décomposé par l'acide carbonique, et donne :

$$\underbrace{2\,PbO, CO^2}_{\text{Carbonate de plomb.}}, \underbrace{PbO}_{\text{Protoxyde.}}, \underbrace{HO}_{\text{Eau.}}$$

Ce procédé est moins économique que le premier, mais il donne une céruse de meilleure qualité.

La céruse introduite dans l'estomac se dissout dans les liquides acides et salins contenus dans ce viscère, et est vénéneuse.

Oxalate. — Il est insoluble dans l'eau et décomposable à 300° en sous-oxyde de plomb et en acide carbonique.

Azotate, PbO, AzO^5. — Il n'existe pas dans la nature; on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres dont les sommets sont tronqués, d'une couleur blanche, opaques ou transparents, inaltérables à l'air, et solubles dans 7 ou 8 parties d'eau à 15°. Si, après avoir desséché ce sel, on le chauffe dans des vaisseaux fermés, il se décompose et se transforme en acide hypoazotique liquide (voy. p. 195), en gaz oxygène et en protoxyde de plomb. Si on fait bouillir la dissolution d'azotate de plomb avec du protoxyde, on obtient un *azotate de plomb* blanc, basique$=2\,PbO, AzO^5, HO$, moins soluble dans l'eau que le précédent. Si, au lieu de la faire bouillir avec du protoxyde, on se sert de lames de plomb très-minces, l'acide azotique est décomposé, cède une partie de son oxygène au plomb, et il se forme, suivant la proportion de plomb, la durée de l'ébullition, etc., un *hypoazotate* de plomb jaune $= 2\,PbO, AzO^4, HO$, un *hypoazotate* plus basique orange$=7\,PbO, AzO^4, 3\,HO$, ou un *azotite* quadribasique rose$=$ $4\,PbO, AzO^3, HO$.

On obtient l'azotate de plomb avec de la litharge, et l'acide azotique étendu de trois ou quatre fois son poids d'eau. Il sert à la fabrication des verres pesants destinés aux opticiens, et à analyser les minéraux qui renferment une base alcaline à l'état de silicate.

Sulfate, PbO, SO^3. — On le trouve dans la nature, cristallisé en octaèdres. Préparé dans les laboratoires, en versant un sulfate soluble dans une dissolution d'un sel de plomb, il est blanc, pulvérulent, anhydre, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air et indécomposable par le feu. On pourrait l'employer à la fabrication du cristal. J'ai prouvé en 1843, bien avant M. Melsens, qu'il agit à la longue comme un poison, parce qu'il

se dissout lentement dans les acides et dans le chlorure de sodium contenus dans l'estomac.

Chromate (plomb rouge), PbO,CrO^3. — On n'a trouvé ce sel que dans la Sibérie. Celui que l'on prépare dans les laboratoires est d'une belle couleur jaune-serin lorsqu'il est neutre, insoluble dans l'eau et peu soluble dans les acides. L'acide chlorhydrique bouillant le transforme en chlorure de chrome *vert* soluble, et en protochlorure de plomb blanc insoluble. Chauffé, il donne de l'oxyde de plomb, de l'oxyde de chrome, et du gaz oxygène : ce qui l'a fait employer dans l'analyse des substances organiques. On l'obtient en décomposant l'acétate de plomb par le chromate de potasse. On l'emploie pour peindre sur la toile et sur la porcelaine; il fait la base des couleurs jaunes que l'on applique sur les caisses des voitures (*jaune de chrome*). On a coloré quelquefois avec lui les bonbons en jaune, ce qui est fâcheux, car il est vénéneux.

Chromate bibasique, $2PbO,CrO^3$. — Il est d'un très-beau rouge de cinabre, si on l'a obtenu en faisant fondre du chromate neutre jaune avec de l'azotate de potasse.

Empoisonnement par les sels de plomb. Les sels de plomb introduits dans l'estomac donnent lieu à un empoisonnement aigu caractérisé par des vomissements, des douleurs vives, de la fièvre, etc., ou bien à un empoisonnement d'une autre forme, semblable à celui que déterminent les *émanations saturnines,* c'est-à-dire aux maladies connues sous les noms de *colique des peintres,* d'*anesthésie,* de *paralysie* ou d'*encéphalopathie saturnines.* Dans l'un comme dans l'autre cas, il y a absorption d'un composé plombique, et les accidents provoqués sont le résultat de l'action de la partie de ce composé qui a été absorbée. Lorsqu'on recherchera le plomb dans le foie, dans les tissus du canal digestif, etc., il ne faudra pas oublier qu'il existe naturellement du plomb dans nos organes; ceux-là seuls qui ont été assez inhabiles pour ne pas le déceler en ont nié l'existence. Il importe donc d'opérer de manière que l'on ne puisse pas confondre le plomb que j'appellerai d'*empoisonnement,* de celui qui est *naturellement* contenu dans le corps de l'homme. Pour cela on fera bouillir pendant 20 ou 25 minutes, dans de l'eau acidulée par l'acide acétique, l'organe que l'on supposera contenir du plomb d'empoisonnement; une partie de ce plomb sera dissoute, tandis que l'acide faible dont je parle n'attaquera aucunement le plomb qui est naturellement contenu dans le même organe : pour extraire celui-ci, il faudrait réduire cet organe *en cendres.* La dissolution acétique, évaporée à siccité et carbonisée à l'aide de l'acide azotique, laissera un charbon, lequel, si on le fait bouillir dans l'acide azotique, donnera de l'azotate de plomb so-

luble, facilement reconnaissable (voy. p. 572 et ma *Médecine légale,* t. III, 4e édition).

Les sulfates de potasse, de soude, de magnésie ou de chaux, peuvent être avantageusement employés comme contre-poisons des sels de plomb, parce qu'ils décomposent ces sels et les transforment en sulfate de plomb insoluble, qui n'agirait comme un *léger* toxique qu'à la longue, et qui sera sans action nuisible, parce qu'il aura été promptement expulsé par les vomissements ou par les selles. M. Melsens a été conduit à admettre que l'*iodure de potassium* pouvait être employé avec succès dans les empoisonnements saturnins, parce qu'il transforme les composés de plomb insolubles en un composé soluble que la nature expulse avec l'urine. Sans me prononcer sur la valeur de cette médication, je dirai que, plusieurs années avant ce chimiste, j'avais formulé d'une manière générale qu'il fallait recourir à des diurétiques pour expulser du corps les poisons qui étaient retenus dans nos organes, après avoir été absorbés. M. Melsens n'aurait donc fait qu'appliquer le principe que j'avais posé.

L'iodure de potassium qu'il a proposé est-il préférable à un médicament diurétique composé d'eau de Seltz, d'azotate de potasse, et d'une petite quantité de vin blanc? Je ne le pense pas, quand je songe aux accidents que détermine l'iodure de potassium donné à forte dose, c'est-à-dire à la dose à laquelle il doit être administré pour avoir l'efficacité que lui suppose M. Melsens.

DU CUIVRE. Cu. Équivalent = 395,6.

Le cuivre existe, 1° à l'état natif en France, mais principalement en Sibérie, en Suède, en Angleterre, en Saxe, en Hongrie; 2° combiné avec l'oxygène; 3° avec certains corps simples, et notamment avec le soufre; 4° enfin à l'état de sel. On a trouvé de très-petites quantités de cuivre dans certains végétaux, comme le quinquina gris, la garance, le café, le froment, etc.; le *sang* et tous nos tissus en contiennent (voy. *Empoisonnement*, p. 590).

Le cuivre est un métal solide, d'une belle couleur rouge, d'une odeur et d'une saveur sensibles et désagréables; quoique brillant, malléable et ductile, il ne possède ces propriétés qu'à un degré inférieur à celui des métaux les plus précieux; il occupe le troisième rang pour la malléabilité, et le cinquième pour la ductilité; il est doué d'une grande force de ténacité, moindre cependant que celle du fer; un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre exige un poids de 140 kilogrammes pour se rompre; il est plus sonore que le fer et que tous les autres métaux; le

poids spécifique du cuivre fondu est de 8,780, et celui du cuivre étiré en fils, de 8,96.

Soumis à l'action du *calorique,* il fond à 788° c. environ, et se volatilise, à la chaleur blanche, en vapeurs qui donnent à la flamme une couleur verte; il n'est cependant pas très-volatil, puisque, d'après Berthier, en le chauffant pendant longtemps à la température d'un four à porcelaine, il ne perd qu'un ½ pour 100 de son poids; on peut l'obtenir cristallisé en octaèdres si on le refroidit lentement. Quand on le chauffe avec le contact de l'*air* ou du gaz *oxygène,* il passe à l'état de protoxyde rougeâtre, puis de bioxyde brun, sans qu'il se dégage de la lumière; des phénomènes analogues ont lieu à la température ordinaire, pourvu que les gaz soient humides: ainsi le gaz oxygène ternit sa surface et l'oxyde au bout d'un certain temps; l'air atmosphérique non-seulement le change en oxyde, mais le fait encore passer à l'état de carbonate verdâtre hydraté mêlé d'hydrate.

L'hydrogène peut se combiner par des moyens indirects avec le cuivre, et former une poudre d'un brun foncé, Cu^2H. Cet hydrure est hydraté et se décompose subitement, vers 60° c., en cuivre et en gaz hydrogène; il s'enflamme dans le chlore et dans le brome. On l'obtient en décomposant à une douce chaleur une dissolution concentrée de sulfate de cuivre par de l'acide hypophosphoreux (Wurtz, *Ann. de chim. et de phys.,* juin 1844).

On ne connaît pas de composé de *bore* et de cuivre. On forme un *carbure* de cuivre en faisant passer du gaz oléfiant sur du cuivre à une chaleur blanche (Marchand, voy. *Gaz oléfiant,* p. 249).

Le *phosphore* en vapeur peut se combiner directement avec lui et donner un phosphure d'un blanc grisâtre, brillant, fragile, très-dur, contenant 20 pour 100 de phosphore.; si l'on fait passer de l'hydrogène à travers du phosphate neutre de cuivre à une température peu élevée, on obtient un phosphure, Cu^2Ph; enfin, en faisant arriver du phosphure d'hydrogène gazeux dans une dissolution de sulfate de cuivre, il se forme un phosphure noir, qui prend la couleur rouge du cuivre quand on le chauffe.

Lorsqu'on fond ensemble 3 parties de *soufre* et 8 de cuivre, il y a dégagement de calorique et de lumière, et formation d'une masse qui, étant chauffée une seconde fois avec un excès de soufre, constitue un *protosulfure,* Cu^2S, solide, d'un gris de plomb, ou jaunâtre, plus fusible que le cuivre. On obtient encore un bisulfure noir de cuivre, CuS, en décomposant un sel de bioxyde de cuivre par l'acide sulfhydrique. Il s'altère facilement et très-promptement à l'air, qui le transforme en sul-

fate de cuivre, en cédant de son oxygène au soufre et au métal; l'acide azotique moyennement concentré le change promptement en *sulfate* de cuivre bleu à l'aide d'une légère chaleur. Il existe en France, en Cornouailles, en Suède, en Saxe, en Sibérie, en Bohême, au Harz, en Hongrie, des sulfures que l'on désigne sous le nom de *pyrites* de cuivre; celles-ci contiennent toujours une plus ou moins grande quantité de sulfure de fer; on peut considérer la *pyrite* ordinaire comme composée d'un équivalent de sesquisulfure de fer et d'un de protosulfure de cuivre, Fe^2S^3, Cu^2S, avec une très-petite quantité d'acide silicique et de sesquioxyde de fer interposé; on l'emploie à l'extraction du cuivre du commerce et à la préparation du sulfate de cuivre (couperose bleue). On peut encore obtenir des sulfures de cuivre plus sulfurés en versant dans les sels de bioxyde de cuivre des polysulfures alcalins.

L'*iode* et le cuivre donnent un composé d'un blanc grisâtre insoluble dans l'eau, qui pourrait bien n'être qu'un mélange de protiodure et d'iode.

Chauffé avec du *chlore* gazeux, il l'absorbe, rougit et passe à l'état de *chlorure :* ce phénomène a même lieu à froid, et la combustion est des plus intenses si le cuivre est en feuilles minces. On connaît deux composés de ce genre. 1° Le *bichlorure,* $CuCl$, que l'on prépare en dissolvant le cuivre dans l'eau régale bouillante, et en évaporant la dissolution jusqu'à siccité, est solide, couleur d'écorce de cannelle, déliquescent, cristallisable en prismes verts allongés, $CuCl,2HO$, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, d'une saveur fortement styptique; le *solutum* aqueux est bleu s'il contient beaucoup d'eau, et vert s'il est concentré. Chauffé à 200° c., il perd de l'eau et du chlore, et se trouve transformé en protochlorure.

On obtient le *protochlorure,* Cu^2Cl, en traitant par l'acide chlorhydrique un équivalent de cuivre en limaille, et un équivalent de bioxyde de cuivre pulvérisé; le *solutum* est liquide, brun et opaque; mais au bout d'un jour ou deux, il devient incolore et transparent; cette coloration et cette opacité dépendent de la présence d'une certaine quantité de bioxyde de cuivre qui ne tarde pas à se déposer. Le *solutum* ainsi décoloré constitue le protochlorure dissous dans l'acide chlorhydrique; si on l'évapore à l'abri du contact de l'air, et qu'on le chauffe jusqu'à fusion, il est solide, fauve clair, tandis qu'il est blanc lorsqu'il est anhydre et très-divisé; quand il se produit lentement, on peut l'obtenir en petits tétraèdres incolores, parfaitement transparents; il est fusible à 400° c., volatil à la chaleur rouge, insoluble dans l'eau, altérable à l'air, qui le verdit et le change en bichlorure et en oxychlorure, $CuO, CuCl$; il se

dissout dans l'acide chlorhydrique, et le *solutum* est incolore et décomposable par l'eau, qui le sépare sous forme d'une poudre blanche; l'ammoniaque le dissout sans se colorer, à moins qu'il n'ait le contact de l'air, car alors la liqueur bleuit; on se sert même avec avantage de ce changement de couleur pour constater la présence d'une très-petite quantité d'oxygène, dont il est très-avide; lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, il est décomposé et changé en protoxyde de cuivre orangé et en acide chlorhydrique (Chenevix); il est décomposé par une dissolution de potasse, qui cède son oxygène au cuivre pour le transformer en protoxyde orangé, tandis que le chlore s'unit au potassium; il absorbe une grande quantité de gaz *oxyde de carbone* (voy. *Sels de protoxyde de cuivre*, p. 585).

Oxychlorure de cuivre (*sable vert du Pérou*), $CuCl, 3CuO, 4HO$. — Il existe aussi au Chili. Il est cristallisé en prismes droits rhomboédriques, ou pulvérulent, vert, insoluble dans l'eau, insipide. On l'obtient en versant dans un *solutum* de bichlorure de cuivre une quantité d'alcali insuffisante pour le décomposer complétement. On l'emploie en peinture sous le nom de *vert de Brunswick*. Il existe encore deux autres oxychlorures $= CuCl, 2CuO$ et $CuCl, 4CuO$.

Le cuivre présente, avec le *brome*, les mêmes phénomènes qu'avec le chlore, et donne deux *bromures* inusités.

L'*azote* se combine directement avec le cuivre à une température rouge (Despretz). En décomposant à 265° de l'oxyde de cuivre, CuO, par du gaz ammoniac sec, on obtient un azoture, Cu^6Az.

L'eau à froid est sans action sur le cuivre; à une forte chaleur blanche, la vapeur d'eau est décomposée, et il se dégage du gaz hydrogène.

Les acides *borique* et *carbonique* sont sans action sur le cuivre. L'acide *phosphorique* ne l'attaque qu'à la longue. L'acide *sulfurique* concentré est au contraire rapidement décomposé à la chaleur de l'ébullition; il y a dégagement de gaz acide sulfureux et formation de bioxyde de cuivre; celui-ci se combine ensuite avec l'acide non décomposé, et forme du sulfate de bioxyde de cuivre anhydre; il se produit en outre du sulfure de cuivre brun; suivant quelques chimistes, cette poudre ne serait que du sulfate de protoxyde de cuivre brun. A la température ordinaire, l'acide sulfurique concentré est *également décomposé* par le cuivre, mais seulement au bout d'un certain temps; il se forme du sulfate de cuivre anhydre en cristaux incolores et du sulfure de cuivre brun. M. Maumené, qui a étudié cette réaction quinze ans au moins après M. Barruel fils, dit qu'en continuant à chauffer l'acide et le cuivre, le produit final est composé non-seulement de sulfate de bioxyde de cuivre, mais encore

d'un corps formé d'équivalents égaux de bioxyde et de bisulfure de cuivre (*Journ. de pharm.*, mars 1847).

L'acide *azotique*, même étendu d'eau, l'attaque avec énergie à la température ordinaire, le décompose en partie, et le fait passer à l'état de bioxyde, qui se dissout dans la portion d'acide non décomposé; il se dégage du gaz bioxyde d'azote. L'acide *hypoazotique* agit aussi avec beaucoup de force sur le cuivre. L'acide *chlorhydrique* liquide n'exerce pas d'action sur lui à froid; bouillant et concentré, il n'agit guère mieux si le métal est à l'abri du contact de l'air. Les acides *fluorhydrique* et *arsénique* peuvent également se combiner avec lui après l'avoir oxydé.

Le cuivre peut s'allier avec plusieurs des métaux précédemment étudiés. — 1° *Alliage de zinc et de cuivre*, connu sous les noms de *laiton*, de *cuivre jaune*, de *similor*, d'*or de Manheim*, d'*alliage du prince Robert*, etc. Il est formé de zinc, de cuivre et de très-petites quantités de plomb et d'étain; ces deux derniers métaux rendent le laiton plus dur, plus roide et moins ductile; il suffit d'un demi-centième d'étain pour altérer sa ductilité. Le laiton sans plomb convient mieux pour les ouvrages au marteau, tandis que celui qui en renferme est plus propre aux travaux du tourneur. On explique la présence de l'étain parce qu'on fabrique le laiton avec de vieux cuivres qui ont souvent été étamés, et celle du plomb par la même cause (l'étamage se faisant toujours avec un alliage de plomb et d'étain), et par l'emploi du cuivre rosette, qui contient souvent du plomb.

Composition des laitons.

	Cuivre.	Zinc.	Plomb.	Étain.
Laiton des tourneurs de Stolberg.	64,8	32,8	2,5	0,4
— des doreurs.	64,45	32,44	2,86	0,25
— en fil.	64,2	33,1	0,8	0,0
— pour le travail au marteau.	70,	30,9	0,0	0,0
— des garnitures d'armes. . .	80,	17,	0,0	3,
— statuaire.	91,22	5,57	1,43	1,78
Chrysocale.	92,	6,		6,

Similor de 80 à 88 de cuivre, et de 20 à 12 de zinc.

Le cuivre blanc ou chinois est formé de 40,4 de cuivre, de 25,4 de zinc, de 2,6 de fer, et de 31,6 de nickel.

Le laiton est plus fusible que le cuivre; il se transforme en oxydes des métaux dont il est composé lorsqu'on le chauffe avec du gaz oxygène ou avec l'air; il produit même une belle flamme verte. On ne le trouve pas dans la nature; il est employé dans la préparation des chaudières,

des poêlons, d'un très-grand nombre d'instruments de physique, des épingles, des cordes d'instruments, etc.

2° *Alliage d'étain et de cuivre.* On le désigne sous le nom de *bronze* ou *métal de canons* lorsqu'il est formé de 11 parties d'étain et de 100 de cuivre; on l'appelle *métal de cloches* quand il est composé de 22 parties d'étain et de 78 de cuivre; mais il renferme souvent du plomb ou du zinc, qui sont bien moins coûteux que l'étain; on y trouve aussi un peu de bismuth et d'antimoine. L'alliage qui constitue les timbres des horloges contient un peu plus d'étain et un peu moins de cuivre : il porte le nom de *tam-tam,* d'alliage des cymbales, lorsqu'il entre dans sa composition environ 80 parties de cuivre et 20 parties d'étain; mais comme cet alliage est excessivement cassant, il faut le tremper en le chauffant jusqu'au rouge-cerise sombre, et en le plongeant dans l'eau froide; alors seulement il peut être aplati sous le marteau et ployé sans casser, jusqu'à ce que les deux côtés du morceau forment entre eux un angle de 130 à 140 degrés. Les miroirs des télescopes sont composés d'une partie d'étain et de 2 parties de cuivre. Le bronze monétaire contient, sur 100 parties, 86 environ de cuivre et 14 d'étain, ou même d'étain et de zinc. Les propriétés physiques de ces divers alliages varient un peu, suivant les proportions de leurs éléments; leurs propriétés chimiques seront facilement déduites de celles des métaux qui entrent dans leur composition. Le bronze est toujours plus dur et plus fusible que le cuivre; sa densité est supérieure à la densité moyenne des métaux dont il est formé; mélangé avec 1 centième de fer ou avec 3 centièmes de zinc, il devient plus dur et plus tenace, et doit être préféré pour la fabrication des objets de petite dimension.

Cuivre étamé. Il n'est autre chose que du cuivre dont la surface, préalablement décapée ou désoxydée au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque (sel ammoniac), de la chaleur et du frottement, est recouverte d'une couche mince d'étain, ou d'un alliage d'étain et de plomb, ou d'un alliage d'étain et de fer; une partie de cette couche est combinée avec le cuivre, tandis qu'une autre partie est simplement superposée et en quelque sorte en excès. L'étamage fait avec l'*étain pur* est d'un blanc d'argent, mais devient jaunâtre dès qu'il s'oxyde; il donne du moiré métallique quand on le traite par l'acide acétique, tandis que cela n'a pas lieu si l'étain n'est allié même qu'avec $1/_{20}$ de plomb. La destruction de l'étamage pur est due à l'oxydation, à l'action des acides, au frottement et au récurage; les sels d'étain qui se forment pendant cette destruction ne se produisent pas en assez grande quantité pour offrir un danger réel. L'étamage fait avec un alliage de *plomb* et d'*étain* contient

ordinairement un tiers ou un quart de plomb; il est bleuâtre et nullement dangereux, parce que l'action galvanique qui résulte du contact des métaux suffit pour décomposer l'oxyde aussitôt qu'il se forme; il doit êre préféré au premier quand il s'agit de le faire pénétrer dans les replis des cannelures, au fond de vases étroits et longs, parce qu'il coule mieux. L'étamage fait avec 8 parties d'étain et une de *fer* est moins fusible, plus durable et plus adhérent que les autres. Dès l'année 1785, Poulain avait fait connaître cet étamage, dont il facilitait la fusion au moyen du borax et du verre; aujourd'hui on substitue avec avantage au fer du fer-blanc, parce qu'il s'allie mieux à l'étain. L'étamage de Poulain, dont celui de Biberel n'est qu'une imitation, et qui porte le nom d'étamage *polychrome*, résiste beaucoup plus au *récurage* que l'étamage ordinaire; quant aux agents chimiques, il en est qui l'attaquent plus facilement, tandis que d'autres agissent beaucoup moins que sur l'étamage ordinaire; en somme, il doit être préféré à ce dernier. Le *melchior, maillechort, argentan*, est un alliage de 50 parties de cuivre, de 25 de zinc et de 25 de nickel, contenant quelquefois du fer et de l'étain; il ressemble tellement à l'argent au second titre, c'est-à-dire à $^{800}/_{1000}$, que le préposé du bureau de garantie y a été trompé. On l'emploie soit à l'ornement, soit au service de table. Il est plus attaquable que l'argent au titre de 950 millièmes, par tous les réactifs et les substances culinaires.

Tous ces alliages devraient être rejetés des usages domestiques, car des vases dans lesquels on conserve des aliments pendant un jour ne tardent pas à se couvrir d'une certaine quantité d'un sel de cuivre. Il n'en est pas de même du cuivre bien étamé.

3° *Alliage de* 10 *parties de cuivre et d'une partie d'arsenic.* Cet alliage, loin d'être cassant, est légèrement ductile; il est plus fusible que le cuivre, et paraît être employé à faire des cuillers et des vases.

4° L'*alliage* formé de 25 parties d'antimoine et de 75 de cuivre est fragile, violet, susceptible d'être poli, et sans usages.

L'action de l'*ammoniaque* sur le cuivre métallique est remarquable. Que l'on place un peu de tournure de cuivre dans un flacon à l'émeri, que l'on remplit ensuite d'ammoniaque liquide et que l'on bouche pour éviter le contact de l'air, le liquide qui surnage le cuivre reste incolore et conserve sa transparence; mais si on débouche le flacon au bout de quelques heures, et qu'on transvase l'ammoniaque, on s'aperçoit qu'elle devient bleue par le contact de l'air: ce qui ne peut avoir lieu sans qu'il y ait du cuivre en dissolution.

Lorsque le cuivre contient un peu de potassium, il acquiert une densité très-considérable.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° sa dissolution dans l'acide azotique, avec lequel il forme un azotate facile à reconnaître (voy. *Sels de cuivre*).

Le cuivre est employé pour faire un très-grand nombre d'ustensiles, pour doubler les vaisseaux; il entre dans la composition de toutes les monnaies, qu'il rend plus dures; on s'en sert pour faire le laiton, le bronze, la couperose bleue; il n'est point vénéneux lorsqu'il est pur.

Extraction. On grille le sulfure de cuivre (pyrite) comme je l'ai dit en parlant de la préparation du soufre, et l'on obtient un mélange d'oxydes de cuivre et de fer, et de sulfure non décomposé. On le chauffe fortement avec du charbon, qui s'empare de l'oxygène; en sorte que le produit, auquel on donne le nom de *matte,* est formé de cuivre, de fer et de soufre. On le grille jusqu'à douze fois de suite, pour le débarrasser du soufre; les oxydes qui résultent du grillage sont fondus avec du charbon et de l'acide silicique; cette dernière substance facilite la fusion de l'oxyde de fer et empêche sa désoxydation; en sorte que l'on obtient: 1° du cuivre noir, qui renferme 0,90 de cuivre, un peu de soufre et de fer; 2° des scories formées d'acide silicique et d'oxyde de fer; 3° une nouvelle matte que l'on grille de nouveau. On affine le cuivre noir en le faisant fondre dans un fourneau dont le sol est recouvert d'une brasque de charbon et d'argile; le soufre et le fer se combinent avec l'oxygène de l'air, que l'on dirige sur la masse au moyen de soufflets, et le cuivre se trouve affiné au bout de deux heures; on le fait couler dans des bassins chauds, on l'arrose avec un peu d'eau, et on le retire sous forme de plaques qui constituent le cuivre *rosette,* ainsi nommé à cause des espèces de roses qui se forment par ce refroidissement brusque. Ce cuivre contient toujours du protoxyde de cuivre et presque toujours du plomb; un millième de ce dernier métal le rend cassant et impropre à la fabrication du fil.

Si la mine ne renferme pas beaucoup de sulfure, on la traite par l'eau après l'avoir grillée; par ce moyen, on dissout les sulfates de fer et de cuivre formés pendant le grillage; on met cette dissolution sur de la vieille ferraille, qui précipite tout le cuivre du sulfate (voy. p. 586): on désigne alors ce métal sous le nom de *cuivre de cémentation.*

On traite les mines d'*oxyde* et de *carbonate de cuivre* par le charbon, et l'on obtient du cuivre métallique. Pour avoir ce métal pur, il faut réduire le proto ou le bioxyde par le gaz hydrogène à une température inférieure au rouge.

DES OXYDES DE CUIVRE.

Protoxyde, Cu^2O. — On le trouve en Angleterre, en Sibérie, dans les environs de Cologne. Il est tantôt cristallisé, tantôt en masses ou en poudre. *Anhydre,* il est rougeâtre quand il a été fondu; il peut se combiner avec l'oxygène, à l'aide de la chaleur, et se transformer en bioxyde; il a beaucoup moins de tendance à s'unir avec les acides que ce dernier; il se combine avec l'acide chlorhydrique, dans lequel il se dissout à merveille. L'acide azotique bouillant le change en bioxyde et donne de l'azotate de bioxyde. Il se dissout dans l'ammoniaque et fournit un liquide incolore qui passe au bleu aussitôt qu'il est en contact avec l'air. *Hydraté,* $4Cu^2O,HO$, il est jaune orangé.

Préparation. On fait fondre ensemble, à une douce chaleur, 100 parties de sulfate de cuivre et 57 parties de carbonate de soude cristallisé, et on chauffe jusqu'à ce que la masse soit solidifiée; on la pulvérise et on y mêle exactement 25 parties de limaille de cuivre; on l'entasse dans des creusets qu'on chauffe jusqu'au rouge blanc, en soutenant cette température pendant vingt minutes; on pulvérise la matière refroidie et on la lave; le résidu sera le protoxyde de cuivre, les eaux de lavage contiendront du sulfate de soude. Ce procédé fournit un produit très-beau et très-abondant. (Malagutti, *Ann. de chim. et de phys.,* octobre 1833.) Pour l'obtenir *hydraté,* on décompose par la potasse le protochlorure de cuivre.

Bioxyde, CuO.—Il existe très-souvent dans la nature combiné avec des acides. Il est d'une couleur bleue lorsqu'il est à l'état d'*hydrate,* CuO,HO; mais si l'on sépare l'eau par la dessiccation, il devient *anhydre,* d'un brun noirâtre (1); il n'agit point sur le gaz oxygène; mais il s'empare de l'acide carbonique de l'air et se transforme en carbonate de bioxyde vert insoluble dans l'eau (vert-de-gris naturel); il se dissout à merveille dans l'ammoniaque, à moins qu'il n'ait été calciné, et donne un liquide d'une couleur bleu de ciel; la potasse et la soude en *excès* le dissolvent aussi, quand il a été desséché, à la température ordinaire, à l'air sec (Frémy, *Journ. de pharm.,* mars 1847, p. 171). Il est également soluble dans le chlore, avec lequel il forme un chlorure d'oxyde, d'après Grouvelle. Il peut être entièrement décomposé par le charbon, qui

(1) Ce bioxyde, hydraté ou sec, retient toujours une portion de l'alcali à l'aide duquel il a été précipité.

lui enlève son oxygène à une température élevée, et le métal est mis à nu; le gaz hydrogène le réduit bien au-dessous du rouge; il a la plus grande tendance à s'unir avec les acides; il se transforme, sous l'influence de la potasse chlorée, en une combinaison de potasse et d'un acide métallique nouveau, désigné par M. Frémy sous le nom d'acide *cuprique* (*Journ. de pharm.,* année 1842). Ses propriétés vénéneuses ont été mises hors de doute; on l'a employé autrefois en médecine, sous le nom d'*æs ustum,* pour guérir l'épilepsie; il est émétique et purgatif; mais il est généralement abandonné aujourd'hui. On s'en sert pour colorer le verre en vert et pour analyser les matières organiques. On l'obtient en calcinant jusqu'au rouge, dans une capsule de platine, de l'azotate de bioxyde de cuivre pur, ou en chauffant le cuivre divisé au contact de l'air.

Peroxyde $= Cu\,O^2$. — M. Thénard l'a obtenu en arrosant d'eau oxygénée l'hydrate de bioxyde. Il est d'un brun jaune, très-peu stable, et sans usages.

Acide cuprique. — On ne l'a pas encore isolé. Frémy a préparé du *cuprate* de potasse en chauffant au rouge du cuivre, de la potasse et de l'azotate de potasse. Ce sel est peu stable. On ne connaît pas la composition de l'acide cuprique.

Oxyde de cuivre intermédiaire $= 2\,Cu^2O, CuO$. — MM. Favre et Maumené l'ont obtenu en calcinant au rouge le bioxyde de cuivre; celui-ci perd 8 pour 100 de son poids par la calcination.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE CUIVRE.

Ces sels sont peu stables et peu connus. Ils sont incolores ou légèrement jaunâtres. Ils se changent en sels de bioxyde au contact de l'oxygène ou de l'air, et ils déposent du cuivre. Les alcalis et les carbonates alcalins les précipitent en jaune orangé; le protoxyde précipité se dissout dans l'ammoniaque et donne un sel double qui bleuit à l'air. L'acide azotique et le chlore les changent en sels de bioxyde. L'acide sulfhydrique les précipite en brun, et le cyanure jaune de potassium et de fer en blanc, qui passe rapidement au rouge brun par le contact de l'air. Le fer et le zinc en précipitent du cuivre. On connaît un *sulfite* de protoxyde insoluble $= Cu^2O, SO^2$, et un acétate de protoxyde blanc, volatil; quelques chimistes admettent aussi un sulfate de protoxyde $= Cu^2O, SO^3$. Le protochlorure de cuivre simple ou dissous dans l'ammoniaque, ainsi que les sels de protoxyde de cuivre dissous dans cet alcali, absorbent rapidement une quantité considérable de gaz *oxyde de carbone,* sans que la température s'élève notablement; cette absorption se fait en propor-

tions définies; l'ébullition et un vide complet chassent le gaz. Ici l'oxyde de carbone semble fonctionner comme un radical composé, comparable, à certains égards, au cyanogène. (Leblanc, séance de l'Institut du 22 avril 1850.)

DES SELS FORMÉS PAR LE BIOXYDE DE CUIVRE.

La couleur de ces sels est bleue ou verte; ils sont presque tous solubles dans l'eau ou dans une eau acidulée. Leurs dissolutions sont décomposées et précipitées en bleu par la potasse, la soude ou l'ammoniaque; le bioxyde de cuivre précipité se dissout dans un excès d'ammoniaque et donne un liquide bleu foncé; si, au lieu de le traiter par un excès d'ammoniaque, on le met en contact, lorsqu'il est encore à l'état d'hydrate gélatineux, avec de la potasse caustique solide, il devient brun noirâtre, parce qu'il cède l'eau qu'il contient à l'alcali. Ces dissolutions sont précipitées en brun foncé par l'acide sulfhydrique et par les sulfures solubles (le dépôt est du sulfure de cuivre), en cramoisi ou en brun-marron par le cyanure jaune de potassium et de fer, en vert-pré par l'*arsénite de potasse :* le précipité vert, composé d'acide arsénieux et de bioxyde de cuivre, devient d'un vert plus foncé par l'addition d'une certaine quantité de potasse.

Une lame de *fer* plongée dans une de ces dissolutions en précipite le cuivre à l'état métallique, en vertu de l'action galvanique qui a lieu entre le fer et le cuivre (voy. *Généralités sur les sels*). Pour reconnaître que le métal déposé en très-petite quantité sur le fer est du cuivre, on trempe la lame dans une dissolution de sel ammoniac, et on l'expose à la flamme d'une lampe à l'alcool, qui prend alors une belle couleur verte.

Carbonate vert (*malachite*), CuO, CO^2, CuO, HO. — On le trouve en Sibérie, etc.; il accompagne presque toutes les mines de cuivre; il est tantôt sous forme de masses mamelonnées, tantôt sous forme de fibres ou de houppes soyeuses, d'un vert-pomme ou émeraude. Celui que l'on prépare dans les laboratoires, en précipitant à froid un sel de cuivre par un carbonate alcalin soluble, est bleu, et ne tarde pas à passer au vert; il est alors formé de $2CuO, CO^2, HO$. Il est pulvérulent et d'une couleur vert-pomme très-belle; l'un et l'autre sont insolubles dans l'eau, et se décomposent, par la chaleur, en gaz acide carbonique et en bioxyde brun. On emploie le carbonate naturel, qui est susceptible de prendre un très-beau poli, pour faire des tables et plusieurs autres meubles qui sont d'un très-grand prix.

Carbonate bleu (*cuivre azuré, azur de cuivre, bleu de montagne*), $2CuO, CO^2, CuO, HO$. — On le trouve, en très-petite quantité à la vérité, dans toutes les mines de cuivre; il colore les pierres d'Arménie, plusieurs terres qui portent le nom de *cendres bleues*, et les os fossiles appelés *turquoises;* quelquefois cependant celles-ci sont colorées par de la malachite. Celui que l'on prépare en Angleterre par un procédé qui est tenu secret, et que l'on débite sous le nom de *cendres bleues*, offre la même composition; il est probable qu'on l'obtient en décomposant l'azotate de cuivre par du sesqui ou du bicarbonate de soude. On emploie ces cendres bleues dans la fabrication des papiers peints.

Carbonate anhydre, CuO, CO^2. — Il suffit de faire bouillir pendant quelques instants avec de l'eau les carbonates de cuivre, vert ou bleu, pour leur faire perdre l'eau qu'ils renferment, et les transformer en carbonate de cuivre *brun anhydre mêlé d'oxyde de cuivre anhydre;* si on prolongeait l'ébullition, tout l'acide carbonique serait chassé, et il ne resterait que du *bioxyde de cuivre*. Ce carbonate existe dans la nanature sans mélange de bioxyde; on n'a pas encore pu l'obtenir neutre dans les laboratoires.

Sulfate, $CuO, SO^3, 5HO$ (*vitriol bleu, couperose bleue, vitriol de Chypre*). — On le trouve dans certaines eaux voisines des mines de sulfure de cuivre. Il cristallise en parallélipipèdes obliques, d'un bleu foncé, transparents, doués d'une saveur acide et styptique, rougissant l'*infusum* de tournesol; il s'effleurit à l'air, et se recouvre d'une poussière blanchâtre en perdant 2 équivalents d'eau; 100 p. d'eau à 0° dissolvent 18,20 de sel anhydre et 31,61 de sel cristallisé; tandis qu'à 100° elles dissolvent 75,35 du premier et 203,32 du second. Lorsqu'on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation; mais celle-ci ne tarde pas à s'évaporer, et alors il devient *anhydre*, CuO, SO^3, opaque et blanc; chauffé plus fortement, il se décompose et donne du bioxyde brun, de l'acide sulfureux et de l'oxygène. Dissous dans l'eau, il absorbe complétement le phosphure d'hydrogène gazeux pur, sans agir sur l'hydrogène qui peut se trouver dans ce gaz. L'ammoniaque forme, avec la dissolution de sulfate de cuivre, un sel double, d'une belle couleur bleue, susceptible de cristalliser, et qui a alors pour formule $CuO, SO^3, 2H^3Az, HO$. Le chlorhydrate d'ammoniaque le décompose en partie, et il se produit deux sels, du sulfate ammoniaco-cuivreux et du chlorhydrate des mêmes bases; le premier est moins soluble et cristallise d'abord. On emploie le sulfate de suivre dans la galvanoplastie et pour faire le vert de Scheele, les cendres bleues, ainsi que l'encre, pour chauler le blé, et pour teindre en noir sur soie et

sur laine. On en fait usage, ainsi que du sulfate de cuivre ammoniacal, dans l'épilepsie, la danse de Saint-Guy, les névroses abdominales, l'hydropisie, les fièvres intermittentes, etc.; ces sels ont été quelquefois utiles : on commence par en donner 1 ou 2 centigrammes avec de la mie de pain, du sucre et de l'eau, sous forme de pilules, ou bien dissous dans une assez grande quantité de véhicule. Le sulfate de cuivre a été administré quelquefois comme émétique dans l'empoisonnement par l'opium; je ne crois pas que le succès que l'on en a obtenu une fois autorise à l'employer de nouveau à la même dose, car il est extrêmement vénéneux, même lorsqu'il est expulsé en grande partie par le vomissement. A l'extérieur, on s'en sert pour cautériser les ulcères fongueux, les chancres vénériens, les aphthes. On l'emploie aussi comme styptique dans les hémorrhagies traumatiques, et comme stimulant dans la blennorrhagie, la leucorrhée, les ophthalmies chroniques, etc.

Préparation. On peut l'obtenir en faisant bouillir le métal et l'acide concentré; mais on suit rarement ce procédé. Ordinairement on commence par préparer du sulfure de cuivre en faisant rougir dans un fourneau des lames de cuivre préalablement mouillées et saupoudrées de soufre, en les plongeant dans l'eau froide, et en les remettant dans le four avec une nouvelle quantité de soufre : le sulfure obtenu absorbe l'oxygène de l'air et passe à l'état de sulfate de bioxyde, soluble dans l'eau, susceptible de cristalliser par l'évaporation. Tel est le procédé suivi en France. Il n'en est pas de même à Marienberg, où la mine exploitée contient de l'oxyde d'étain, du sulfure de cuivre, et du sulfure de fer : en effet, on grille la mine pour la transformer en sulfate de cuivre et en sulfate de fer solubles; on traite le produit par l'eau, et l'on obtient ces deux sels cristallisés; on les fait dissoudre de nouveau, et on mêle le *solutum* avec un excès de bioxyde de cuivre, qui ne tarde pas à précipiter l'oxyde de fer. Quelquefois aussi on retire par l'évaporation le sulfate de bioxyde de cuivre, qui se trouve naturellement dissous dans les eaux.

Sulfates basiques.—Il en existe trois : $3\,CuO,SO^3$; $4\,CuO,SO^3$; $5\,CuO,SO^3$. Ils sont inusités.

Azotate, $CuO,AzO^5,3\,HO$ ou $6\,HO$. — Il cristallise en parallépipèdes allongés, d'un bleu foncé, doués d'une saveur âcre, métallique, déliquescents, fusibles dans leur eau de cristallisation. Chauffé dans des vaisseaux fermés, il se transforme d'abord en sous-azotate vert, lamelleux, $4\,CuO,AzO^5,3\,HO$, qui se décompose et fournit du bioxyde si on continue à le chauffer. L'azotate de cuivre est plus soluble dans l'eau que le sulfate : en effet, il suffit de verser de l'acide sulfurique à 66 degrés dans une dis-

solution concentrée de cet azotate pour produire du sulfate de cuivre, qui se dépose en partie sous forme de cristaux; le zinc décompose également cette dissolution, et en précipite du cuivre et de l'oxyde de cuivre, ce qui prouve qu'une partie de l'acide azotique a été décomposée (Vauquelin). On l'emploie pour préparer les *cendres bleues* et le bioxyde de cuivre.

Préparation. 4e procédé (voy. p. 317).

Cendres bleues. — Il existe des cendres bleues d'Angleterre (voy. *Carbonate bleu,* p. 587) et de *fausses* cendres bleues; celles-ci sont formées, d'après Pelletier, de bioxyde de cuivre, d'eau et de chaux. Pour les obtenir, on mêle de la chaux pulvérisée avec un excès de dissolution faible d'azotate de bioxyde de cuivre, afin d'obtenir de l'azotate de chaux soluble et du sous-azotate de cuivre insoluble, d'une couleur verte; on lave le précipité à plusieurs reprises, on le laisse égoutter sur un linge, on le triture avec 7,8 ou 10 centièmes de son poids de chaux, et on le fait sécher : le produit constitue les *cendres bleues* (Pelletier). Il est évident qu'en ajoutant de la chaux au sous-azotate on met à nu l'hydrate de bioxyde de cuivre, et que l'on forme en même temps de l'azotate de chaux. On peut aussi préparer cette matière avec du sulfate de cuivre et de la potasse; toutefois, dans ce cas, sa couleur n'est pas très-vive. On emploie les cendres bleues pour colorer les papiers en bleu; mais cette couleur a l'inconvénient de verdir à l'air, à mesure que le bioxyde de cuivre absorbe l'acide carbonique et se transforme en carbonate. Les cendres bleues d'Angleterre sont infiniment supérieures.

Arsénite, $2CuO^2,AsO^3$.— L'arsénite de cuivre, ou *vert de Scheele,* est d'une belle couleur vert-pomme; soumis à l'action de la chaleur et d'un corps désoxygénant, comme du charbon ou une matière organique, il est décomposé et répand une odeur alliacée; mis dans l'appareil dit de Marsh, il fournit des taches arsenicales; chauffé avec de la potasse à l'alcool, il donne de l'*arséniate* de potasse soluble et du *protoxyde* de cuivre; d'où il suit que le bioxyde de cuivre a cédé de l'oxygène à l'acide arsénieux. Il est insoluble dans l'eau et très-vénéneux. On l'emploie beaucoup dans l'industrie des papiers peints. On le prépare en décomposant de l'arsénite de potasse obtenu avec 3 kil. de carbonate de potasse, 1 kil. d'acide arsénieux, et 14 litres d'eau, par une dissolution bouillante de 3 kil. de sulfate de cuivre dans 40 litres d'eau; on agite continuellement pendant la précipitation. On obtient le *vert de Scheinfurt,* $CuO,H^3C^4O^3$, $2CuO,AsO^3$, en faisant réagir de l'acide arsénieux sur le vert-de-gris (acétate de cuivre bibasique). L'emploi de l'arsénite de cuivre comme matière colorante doit être éloigné avec soin de toute substance alimentaire, afin d'éviter les dangers qui pourraient en résulter.

Empoisonnement par les composés de cuivre. — L'existence du cuivre dans le foie, la rate, le canal digestif, les muscles et les autres tissus de l'économie animale, est un fait incontesté par tous les hommes de bonne foi qui savent expérimenter; ceux qui se sont obstinés à la nier accordent déjà aujourd'hui qu'elle est réelle *dans beaucoup de cas;* encore un pas, et ils reconnaîtront que j'ai eu raison de soutenir avec énergie que le fait est constant. On démontre cette assertion en carbonisant un foie, un canal digestif, dans une capsule de platine ou de porcelaine chauffée à la lampe de Berzelius, afin d'éviter qu'on ne dise que le cuivre que l'on retirera plus tard provient des cendres du foyer; on incinère en vases clos le charbon obtenu, en plaçant celui-ci dans un tube de porcelaine que l'on maintient au rouge pendant plusieurs heures, et en le faisant traverser constamment par un courant d'air. A la fin de l'expérience, *on voit un composé de cuivre bleu,* et il suffit de traiter la cendre charbonneuse par une petite quantité d'eau régale étendue d'eau, pour avoir une dissolution de cuivre.

Le cuivre *naturellement* contenu dans le corps de l'homme deviendrait un obstacle dans les recherches médico-légales, si l'on ne suivait pas le procédé que j'ai proposé et qui est le même que celui que j'ai décrit en parlant du plomb (voy. p. 575); il faut absolument traiter les organes cuivreux par de l'eau distillée, et mieux encore par de l'eau aiguisée d'acide acétique.

Dans le traitement de l'empoisonnement, on doit donner aux malades de l'eau *albumineuse* tiède, qui fait vomir et qui se combine avec le sel, et ne pas recourir au fer métallique, comme le conseillent Edwards et Pelouze. Que peut-on espérer du fer, qui, dans aucun cas, ne pourra être administré assez tôt pour empêcher l'absorption et un empoisonnement grave? (Voy. ma *Médecine légale,* t. III, et ma *Toxicologie,* t. I[er].)

DES MÉTAUX DE LA CINQUIÈME CLASSE.

Ces métaux, au nombre de quatre, l'osmium, le rhodium, l'iridium et le ruthénium, absorbent l'oxygène à une température élevée, et leurs oxydes ne sont pas réductibles par le feu. Ils ne décomposent l'eau ni à froid ni à chaud.

DE L'OSMIUM. Os. Équivalent = 1244,2.

L'osmium, découvert en 1803 par Tennant, n'a été trouvé jusqu'à présent que dans la mine de platine. Il est solide, d'une couleur qui paraît

bleue ou noire, moins brillant que le platine, facile à pulvériser par la percussion, quoiqu'il soit assez malléable pour pouvoir être réduit en lames; son poids spécifique est de 10. Il est infusible et fixe à la température du feu de forge. Si on le chauffe à 100° au contact de l'*air*, il prend feu et passe à l'état d'acide osmique, qui se sublime en très-beaux cristaux blancs, brillants, doués d'une odeur de raifort; s'il est dans un grand état de division, il s'enflamme et brûle en s'entretenant lui-même à la chaleur rouge; il cesse de s'oxyder quand on l'ôte du feu. L'*air*, à froid, lui cède de l'oxygène s'il est récemment réduit par la voie humide, et le transforme en acide osmique.

Le *phosphore* et le *soufre* s'unissent très-bien avec l'osmium. Le *chlore* donne naissance à deux chlorures quand on le chauffe avec lui. Le *protochlorure*, $Os\,Cl$, est d'un beau vert, soluble dans l'eau, qui le décompose en acides chlorhydrique et osmique, et en osmium métallique. Le *bichlorure*, $Os\,Cl^2$, plus volatil que le précédent, est orangé, très-fusible et déliquescent.

L'*iode* ne paraît pas pouvoir se combiner directement avec ce métal. Il forme, avec l'*or* et l'*argent*, des alliages ductiles. Il se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide *azotique* et dans l'*eau régale*, à moins qu'il n'ait été fortement calciné. A la chaleur rouge, les alcalis l'attaquent, et il se produit un osmiate alcalin.

Un excellent caractère pour reconnaître la présence de l'osmium consiste à placer un peu de ce métal sur le bord d'une feuille de platine, et à porter celle-ci dans la flamme de l'alcool, de manière à chauffer l'osmium : la partie de la flamme qui s'élève le long de la feuille devient brillante près de l'osmium, comme si elle provenait du gaz oléfiant.

Extraction (voy. *Platine*).

DES OXYDES D'OSMIUM.

L'*osmium*, en se combinant avec l'oxygène, donne naissance à cinq oxydes différents.

Protoxyde. — Il est d'un vert très-foncé et soluble dans les principaux acides, avec lesquels il forme des sels verts; il est réductible par l'hydrogène. On l'obtient en décomposant, par la potasse, le protochlorure d'osmium et de potassium.

Sesquioxyde, Os^2O^3. — Il n'a pas été isolé. Lorsqu'on maintient pendant quelques heures, à une température de 50°, un mélange d'acide osmique et d'ammoniaque, il se dégage de l'azote et il se précipite un corps

noir qui forme avec les acides des sels jaunes incristallisables, et dans lequel existe le sesquioxyde.

Bioxyde, OsO^2. — Il est noir, réductible par l'hydrogène, soluble dans les acides quand il est à l'état naissant. On l'obtient en décomposant, par la potasse à chaud, un composé, $OsCl, KCl$, préparé lui-même en faisant passer du chlore sur un mélange d'osmium divisé et de chlorure de potassium à une légère chaleur.

Acide osmique, OsO^4. — On le prépare soit directement, en chauffant l'osmium au rouge avec le contact de l'air ou de l'oxygène, soit en soumettant à l'action de l'acide azotique bouillant de l'osmium métallique ou l'un de ses minerais. Il est cristallisé en prismes blancs flexibles, d'une odeur de raifort pénétrante comme celle du chlore; il est très-volatil, et sa vapeur est très-irritante. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il noircit sur-le-champ lorsqu'il est mis en contact avec des matières organiques; il est également réduit par le fer, le zinc et l'étain. Il ne rougit pas le tournesol, ne décompose pas les carbonates, et donne avec les alcalis des sels solubles bruns, s'ils sont avec excès de base et peu stables.

Acide osmieux, OsO^3. — Il n'a pas été isolé; quand on cherche à le séparer d'un osmite, il se décompose en acide osmique et en bioxyde d'osmium. L'osmite de potasse, $KO, OsO^3, 2HO$, est rose, soluble dans l'eau, inaltérable à l'air, et en octaèdres volumineux. L'osmite de soude est rose et moins facile à faire cristalliser. L'ammoniaque ne se combine pas avec l'acide osmieux. Les autres osmites sont insolubles (Frémy).

DES SELS DE BIOXYDE D'OSMIUM.

Le *bioxyde* d'osmium forme avec les acides des sels incolores, qui précipitent, au bout de quelque temps, en noir par la potasse, en brun par le carbonate de potasse, l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique et les sulfures, le protochlorure d'étain et le zinc. Le chlorhydrate d'ammoniaque les précipite en rouge, et le cyanure jaune de potassium et de fer ne les trouble pas.

DU RHODIUM. Rh. Équivalent = 652,1.

Le rhodium n'a été trouvé jusqu'à présent que dans la mine de platine et uni à l'or. Il a une couleur blanche, peu différente de celle du palladium; il est très-dur, fragile, et plus difficile à fondre qu'aucun autre métal après l'iridium; son poids spécifique paraît être de 10,6 en-

viron. Il s'oxyde lorsqu'on le fait rougir avec le contact de l'air, pourvu qu'il soit très-divisé et tel qu'on l'obtient par la réduction des sels rouges de rhodium, au moyen de l'hydrogène (Berzelius, *Annales de chimie*, janvier 1829, voy. p. 594).

Le *soufre* et le *chlore* s'unissent très-bien avec lui et donnent plusieurs composés diversement colorés. Le *protochlorure*, Rh Cl, est pulvérulent, rougeâtre, insoluble. Le *sesquichlorure*, $Rh^2 Cl^3$, est incristallisable, soluble dans l'eau, avec laquelle il donne des dissolutions brunes.

Le *rhodium* est insoluble dans les acides, sans en excepter l'*eau régale:* or, comme celui qui se trouve dans la mine de platine est dissous par l'eau régale, il faut admettre que sa dissolution est due à ce qu'il est allié à d'autres métaux (Vauquelin). Il peut s'unir avec un très-grand nombre de substances métalliques et avec l'acier; lorsqu'il est allié à trois parties de bismuth, de cuivre ou de plomb, il se dissout très-bien dans l'eau régale. Calciné avec l'hydrate de protoxyde de potassium ou de sodium, il se transforme en sesquioxyde qui s'unit à l'alcali. Il n'a point d'usages.

Extraction (voy. *Platine*).

DES OXYDES DE RHODIUM.

Protoxyde, Rh O. —Il est à peine connu ; on le forme quand on chauffe du rhodium très-divisé au contact de l'air.

Sesquioxyde, $Rh^2 O^3$. — Il est noir et se combine avec les acides pour former des sels. On l'obtient en calcinant jusqu'au rouge du rhodium finement pulvérisé avec de la potasse caustique et un peu d'azotate de potasse; on traite par l'eau, puis par un peu d'acide sulfurique faible, qui dissout l'excès de potasse et laisse le sesquioxyde.

On admet aussi d'autres oxydes de rhodium intermédiaires, tels que $3RhO, Rh^2 O^3$; $2RhO, Rh^2 O^3$; $RhO, Rh^2 O^3$.

DES SELS DE SESQUIOXYDE DE RHODIUM.

Ils sont rouges, jaunes ou bruns, quand ils sont concentrés, et roses s'ils sont étendus. Le cyanure jaune de potassium et de fer, et l'acide sulfureux, ne les troublent point. La potasse caustique en précipite le sesquioxyde hydraté, au bout d'un certain temps, à la température de l'ébullition. L'ammoniaque y fait naître à la longue un précipité jaune, composé de sesquioxyde et d'ammoniaque. L'acide sulfhydrique en précipite du sulfure noir, à chaud. Le zinc et le fer en séparent le rhodium

sous forme d'une poudre noire. L'hydrogène, sous l'influence de la lumière solaire, en précipite le rhodium. Le protochlorure d'étain et l'iodure de potassium colorent en rouge les sels roses.

DE L'IRIDIUM. Ir. Équivalent. = 1233,2.

L'iridium, découvert en 1803, par Descostils, n'existe que dans la mine de platine. Il est gris, métallique, et semblable au platine en éponge obtenu du chlorhydrate ammoniacal de platine; il est demi-ductile, fort dur, et d'un poids spécifique de 15,683; il est tellement difficile à fondre, que jusqu'à présent il n'a été fondu qu'en l'exposant à la décharge de la grande batterie électrique de Children: sous cet état, il était blanc, très-brillant, un peu poreux, et d'une densité de 18,68. Il se combine avec l'*oxygène* de l'air quand il est chauffé avec un alcali, avec l'azotate ou le bisulfate de potasse. A l'aide de la chaleur, s'il est très-divisé, il s'unit au *soufre* en vapeur; on obtient des *sulfures* définis en faisant passer du gaz acide sulfhydrique dans ses divers chlorures. Lorsqu'on chauffe au rouge sombre de l'iridium très-divisé avec du *chlore*, on forme le *protochlorure*, Ir Cl, d'un vert foncé; ce corps ne serait-il pas un mélange de sesquichlorure et d'iridium? Le *sesquichlorure*, $Ir^2 Cl^3$, est noir, incristallisable et déliquescent; il est le résultat de l'action de l'acide chlorhydrique sur le sesquioxyde. Le *bichlorure*, $Ir Cl^2$, est soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune rouge. Il forme avec les autres chlorures des composés bien définis. On l'obtient en chauffant de l'iridium très-divisé ou l'un de ses oxydes avec de l'eau régale. — *Perchlorure*, $Ir Cl^3$. Il est brun presque noir et déliquescent; on le prépare en chauffant à 40° un des oxydes d'iridium avec de l'eau régale très-concentrée.

L'iridium, quand il est agrégé, n'est attaqué ni par l'acide azotique ni par l'eau régale; cette dernière le dissout, s'il est allié au platine ou à d'autres métaux.

Extraction (voy. *Platine*).

DES OXYDES D'IRIDIUM.

Protoxyde, Ir O. — Il est gris verdâtre, soluble dans les acides, qu'il colore en vert, indécomposable par la chaleur. On l'obtient en décomposant par un carbonate alcalin le protochlorure double d'iridium et de potassium.

Sesquioxyde, $Ir^2 O^3$. — Il est noir, insoluble dans les acides, soluble

dans les alcalis, qu'il colore en brun ; il est ramené par la chaleur à l'état de protoxyde. On le prépare en attaquant l'iridium par les alcalis ou par les azotates alcalins.

Bioxyde, $Ir O^2$. — Il est bleu d'indigo foncé. On l'obtient en saturant par un acide la dissolution de sesquioxyde dans la potasse ; au bout de quelque temps, le sesquioxyde se trouve transformé en bioxyde, en absorbant l'oxygène de l'air.

Trioxyde, $Ir O^3$. — Il est jaune verdâtre. On le prépare en précipitant le perchlorure par la potasse, mais il retient toujours de l'alcali.

DES SELS D'IRIDIUM.

Les *sels de protoxyde* sont d'un vert foncé ou d'un brun verdâtre ; ils sont incristallisables.

Les *sels de sesquioxyde* sont d'un rouge de sang, et donnent par les alcalis un précipité de même couleur.

Les sels de *bioxyde* sont noirs, à l'état cristallin, et rouges s'ils sont finement pulvérisés. Leurs dissolutions aqueuses, très-étendues, sont jaunes ; concentrées, elles sont d'un rouge foncé. La potasse et l'ammoniaque en excès les décolorent et ne produisent qu'un faible précipité noir ; à l'air, les dissolutions devienent bleues ; l'acide sulfhydrique les décolore et forme ensuite un précipité brun. Elles sont également décolorées par le cyanure jaune de potassium et de fer. Les sels ammoniacaux y font naître un précipité brun très-foncé, soluble dans l'acide sulfureux. Le zinc précipite l'iridium sous forme d'une poudre noire.

DU RUTHÉNIUM. Ru. Équivalent = 646.

Ce métal, découvert récemment par Clauss, fait partie de l'osmiure d'iridium trouvé dans les sables platinifères. Il est gris et ressemble beaucoup à l'iridium ; sa densité est de 8 ; il est cassant, infusible, et ne peut pas s'agréger à la chaleur rouge. Il absorbe l'*oxygène* à cette température, et donne un oxyde irréductible par le feu. A une chaleur rouge, le *chlore* forme avec lui un protochlorure, Ru Cl, noir, cristallin, insoluble dans l'eau et dans les acides. Le *sesquichlorure*, $Ru^2 Cl^3$, *anhydre* est d'un vert bleuâtre, déliquescent, et soluble dans l'alcool ; on l'obtient en dissolvant l'hydrate, $Ru^2 O^3, 3 HO$, dans l'acide chlorhydrique, et en calcinant pour le déshydrater.—*Bichlorure*, $Ru Cl^2$. Il n'existe pas à l'état de liberté, mais il forme un sel double avec le chlorure de potassium.

Le ruthénium est à peine attaqué par l'eau régale.

Extraction. On décompose le sesquioxyde par l'hydrogène à une chaleur rouge.

DES OXYDES DE RUTHÉNIUM.

Protoxyde, Ru O. — Il est gris foncé, d'un éclat métallique, insoluble dans les acides. On l'obtient en chauffant le protochlorure de ruthénium avec du carbonate de soude dans un courant d'acide carbonique, et en lavant le produit avec de l'eau.

Sesquioxyde, $Ru^2 O^3$. — Il est brun noirâtre, velouté, insoluble dans l'eau et dans les alcalis, soluble dans les acides, qu'il colore en jaune. On le prépare en soumettant à l'action du chlore humide dans un tube de porcelaine et à une chaleur rouge l'*osmiure d'iridium* mêlé avec la moitié de son poids de chlorure de sodium ; on traite par l'eau la masse refroidie, et l'on obtient une dissolution d'un rouge-brun que l'on chauffe à 50° environ avec quelques gouttes d'ammoniaque ; il se précipite du *sesquioxyde* de ruthénium, mêlé d'oxyde d'osmium; on fait bouillir ce précipité avec de l'acide azotique, qui transforme l'oxyde d'osmium en acide *osmique* volatil : le résidu est ensuite calciné pendant une heure dans un creuset d'argent avec de la potasse et de l'azotate de potasse; on traite par l'eau distillée non aérée; après plusieurs heures de repos dans un flacon fermé, on sépare la liqueur orange qui surnage le précipité, et on la neutralise par l'acide azotique; il se dépose aussitôt du sesquioxyde de ruthénium.

Bioxyde, Ru O^2.—Il est bleu verdâtre, d'un aspect métallique. On l'obtient en faisant bouillir du sesquisulfure de ruthénium avec de l'acide azotique; on décompose, par la potasse, le sulfate de bioxyde de ruthénium jaune qui s'est formé.

Acide ruthénique, Ru O^3. — Il est très-facilement décomposable en bioxyde et en ruthénium. Il donne avec la potasse un ruthéniate jaune, décomposable par les acides. Il est le résultat de la calcination d'un des oxydes précédents avec de l'azotate de potasse.

DES SELS DE SESQUIOXYDE DE RUTHÉNIUM.

Les alcalis en précipitent du sesquioxyde brun noirâtre, insoluble dans un excès du réactif. L'acide sulfhydrique les précipite en brun, et la liqueur devient bleue. Le formiate et l'oxalate de soude les décolorent sans les réduire.

DES MÉTAUX DE LA SIXIÈME CLASSE.

Ces métaux, au nombre de deux, le mercure et l'argent, absorbent l'oxygène à une température *déterminée ;* leurs oxydes, chauffés plus fortement, se réduisent en oxygène et en métal. Ils ne décomposent l'eau ni à chaud ni à froid.

DU MERCURE (VIF-ARGENT). Hg. Équivalent = 1250.

On trouve le mercure : 1° à l'état natif, pur ou amalgamé avec de l'argent, dans presque toutes les mines de mercure, mais principalement dans celles de sulfure ; 2° combiné avec des corps simples, tels que le soufre, l'argent, le chlore, le sélénium, etc.

Le mercure est un métal liquide, brillant, d'un blanc tirant légèrement sur le bleu, inodore, insipide ; son poids spécifique est de 13,596 à 0°.

Si, après l'avoir introduit dans une cornue de grès ou de fonte dont le col est entouré d'un nouet de linge qui plonge dans l'eau, on le chauffe graduellement, il entre en ébullition à la température de 350° du thermomètre à air, se volatilise, et vient se condenser dans le récipient. Il se vaporise même à la température de 15°,5 à 26°,7 centigrades, comme l'a prouvé M. Faraday : en laissant pendant plusieurs semaines une feuille d'or battu à quelques décimètres au-dessus de la surface du mercure, l'or blanchit d'une manière évidente ; rien de semblable n'a eu lieu au-dessous de 0°. Le plomb, l'étain, et tous les métaux oxydables, retardent beaucoup la distillation du mercure, parce qu'ils forment une couche d'oxyde, sorte de pellicule qui s'oppose à la distillation ; le platine paraît au contraire l'accélérer. Il est très-dilatable ; de 0° à 100°, il se dilate à peu près uniformément de $1/_{5506}$ de son volume pour chaque degré centigrade. Si, au lieu de chauffer le mercure, on l'entoure d'un mélange frigorifique fait avec 2 parties de chlorure de calcium et une partie de neige, il se congèle, et cristallise en octaèdres, si la température est à 39°,50 — 0 : cette congélation peut être opérée instantanément, et à toutes les températures, à l'aide de l'acide sulfureux anhydre et surtout de l'acide carbonique solide. Ainsi solidifié, il est d'un blanc d'argent, malléable, et ne saurait être appliqué sur la peau sans y déterminer une sensation pénible, analogue à celle de la brûlure ; sa densité, d'après Schulze, est de 14,391 à une température un peu inférieure

à celle de sa congélation. Le gaz *oxygène* et l'*air* atmosphérique le transforment en oxyde rouge à un degré de chaleur voisin de celui auquel il entre en ébullition ; à froid, le mercure absorbe à la longue l'oxygène de l'air, surtout pendant l'été ; l'oxyde produit est sous forme d'une pellicule grise qui ternit la surface du métal, et qui, étant chauffée dans un courant de gaz azote, donne un léger résidu cristallin de bioxyde rouge de mercure. L'*hydrogène*, le *bore* et le *carbone*, n'agissent point sur le mercure.

Il existe un *phosphure* rouge de mercure, inaltérable à l'air froid, ainsi qu'à la température de 360°.

En triturant ou en chauffant avec précaution 150 parties de *soufre* et 950 parties de mercure, on obtient un corps noir (*œthiops minéral*), mélange, d'après Guibourt, de bisulfure de mercure, HgS, et de mercure, Hg. Vogler conseille, pour obtenir l'œthiops, d'agiter dans un vase en verre épais et bouché pendant deux heures 120 grammes de mercure avec 30 gr. de soufre sublimé, lavé et tamisé, d'ajouter ensuite autant de soufre, et d'agiter jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus de mercure à l'œil nu ; alors on introduit encore 60 grammes de soufre, et l'on agite jusqu'à ce que le mercure ne soit plus visible à la loupe. Ce procédé doit être préféré à celui de la trituration, parce qu'on ne perd pas de matière.

On prépare le *protosulfure* de mercure = Hg^2S, en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers un sel de protoxyde de mercure dissous. Il est noir, insoluble dans l'eau, et soluble dans les sulfures alcalins ; il joue le rôle de sulfobase ; chauffé même au milieu de l'eau, il se décompose en bisulfure, HgS, et en mercure. On l'emploie rarement en médecine comme vermifuge, et à l'extérieur pour combattre la gale.

Le *bisulfure rouge de mercure* (cinabre), HgS, naturel ou préparé dans les laboratoires, paraît violet lorsqu'il est en fragments ; il est au contraire d'un beau rouge quand il est pulvérisé, et porte le nom de *vermillon*. Il peut être sublimé en aiguilles cristallines lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge brun ; il serait décomposé si on le chauffait avec le contact de l'air, et donnerait du mercure et du gaz acide sulfureux. Il est insoluble dans l'eau. Le fer et plusieurs autres métaux lui enlèvent le soufre à l'aide de la chaleur, et le mercure se volatilise. L'hydrogène et le charbon le décomposent. Il n'éprouve aucune altération de la part de l'air ni du gaz oxygène à froid. Il est attaquable par l'acide azotique concentré ; son meilleur dissolvant est l'eau régale. On le trouve en France, à Idria en Carniole, à Almaden en Espagne, près

de Schemnitz en Hongrie, en Chine, au Pérou, et dans quelques autres parties de l'Amérique. Il est employé en peinture, et pour obtenir le mercure. On s'en sert en médecine, surtout sous forme de fumigations, dans le traitement des dartres vénériennes, des douleurs ostéocopes, de la roséole, de la syphilide pustuleuse, des rhagades invétérées, et du prurigo pédiculaire. Si, par fraude, on avait mêlé au cinabre du minium, du colcothar ou de la brique pilée, il suffirait, pour s'en assurer, de chauffer le mélange au rouge; le cinabre seul se volatiliserait.

Préparation. On fait chauffer de l'*œthiops minéral* (voy. p. 598) dans un matras de verre à long col, luté extérieurement; le cinabre se sublime sous forme de belles aiguilles violettes, tandis que l'excès de mercure se dégage. Un autre procédé, plus particulièrement employé pour la préparation du vermillon, consiste à triturer d'abord un mélange de 300 parties de mercure et de 114 parties de soufre sublimé, humecté, auquel on ajoute 75 parties de potasse caustique dissoute dans 400 parties d'eau; on chauffe à 50° centig., en agitant continuellement; au bout de deux heures, la masse devient rouge, et lorsqu'elle est sous forme de gelée, on la retire du feu et on lave le sulfure par décantation; il offre alors une fort belle couleur, et est employé en peinture (Brunner); si l'on prolongeait plus longtemps l'action du sulfure alcalin, la matière brunirait.

L'*iode* peut être combiné avec le mercure en trois proportions. Le *protiodure*, Hg^2I, est vert, insoluble dans l'eau et dans l'alcool; il se volatilise lorsqu'on le met sur un charbon ardent, et donne des vapeurs jaunes mêlées de vapeurs violettes d'iode; s'il est chauffé plus lentement, il se convertit en mercure et en *biiodure*. Le *sesquiiodure*, $Hg^2I,2HgI$, est jaune; sous l'influence de la lumière, il devient d'un vert olive foncé; il contient souvent du bioxyde de mercure, dont on le débarrasse par des lavages à l'alcool. Le *biiodure*, HgI, est d'un très-beau rouge; il jaunit lorsqu'on le chauffe; il est fusible et susceptible de se sublimer en lames rhomboïdales jaunes, dont la forme primitive est le prisme droit rhomboïdal; il change peu à peu de couleur et redevient rouge en reprenant la forme primitive d'un octaèdre à base carrée; c'est donc un corps *dimorphe*; mis sur des charbons ardents, il donne des vapeurs jaunâtres au milieu desquelles on peut apercevoir une coloration violette; il se dissout dans 150 parties d'eau froide; il est soluble dans l'iodure de potassium, les sels mercuriels, les acides et l'alcool.

Préparation. On obtient le *protiodure* en triturant du mercure avec de l'iode et quelques gouttes d'alcool; celui-ci s'évapore, et il reste de l'iodure vert, qu'il faut porter sur un porphyre et broyer par petites

portions en le tenant humecté, pour l'obtenir dans un état de combinaison complète et homogène. On prépare le *sesquiiodure* en précipitant l'azotate de protoxyde de mercure par l'iodure de potassium ioduré. Enfin on forme le *biiodure* en décomposant un équivalent de sublimé corrosif dissous par un équivalent d'iodure de potassium, ou en triturant équivalents égaux de mercure et d'iode avec une petite quantité d'alcool (100 grammes de mercure, 124 d'iode, et 1 kilog. d'alcool). Ces *iodures* sont employés avec succès dans le traitement des maladies vénériennes et scrofuleuses; la dose est de 1 à 2 centigrammes par jour en commençant, et si on fait usage de pommade, de 30 grammes d'axonge et de 1 à 2 grammes d'iodure. Le biiodure est le plus énergique. On est parvenu à fixer la belle couleur de cet iodure sur les tissus.

On peut combiner le *brome* avec le mercure en deux proportions. Le *protobromure,* Hg^2Br, est blanc, insoluble dans l'eau, volatil au-dessous du rouge sombre; il a la plus grande analogie avec le protochlorure. On l'obtient en décomposant un sel de protoxyde de mercure par un bromure alcalin. Le *bibromure,* $HgBr$, est en aiguilles blanches, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et volatiles. On le prépare en dissolvant le protobromure dans un mélange d'eau et de brome. Les bromures de mercure agissent sur l'économie animale comme les iodures et les chlorures, qu'ils peuvent remplacer en médecine.

Le *chlore* gazeux se combine avec le mercure, même à la température ordinaire; si on chauffe le mélange, il se produit une flamme d'un rouge pâle, et le mercure passe à l'état de chlorure. On connaît deux composés de ce genre.

DU PROTOCHLORURE DE MERCURE (CALOMÉLAS).

Le *protochlorure* de mercure, Hg^2Cl, appelé aussi *mercure doux, panacée mercurielle, précipité blanc,* existe dans la nature en petite quantité. Il est blanc, insipide, inodore, insoluble dans l'eau; exposé à l'action du calorique, il fond, se sublime, à la vérité *moins* facilement que le bichlorure, et fournit des cristaux qui sont des prismes tétraèdres terminés par des pyramides à quatre faces; il jaunit, finit même par noircir lorsqu'il est exposé pendant longtemps à la lumière, et se trouve alors changé en bichlorure et en mercure métallique. Il n'éprouve aucune altération à l'air. Le *phosphore* lui enlève le chlore à l'aide de la chaleur, passe à l'état de protochlorure de phosphore très-volatil (voy. p. 79), et le mercure est mis à nu. L'*iode* exerce sur ce corps une action curieuse: que l'on place de l'iode solide à une certaine

distance du calomélas cristallisé, au bout de plusieurs heures, on verra apparaître sur le cristal un point rouge, puis deux, puis trois, etc., qui vont toujours grandissant et recouvrent bientôt toute la surface du cristal; l'iode pénètre ensuite dans son intérieur, et après plusieurs mois, tout le calomélas est transformé en un cristal d'un très-beau rouge; du reste la chaleur et la lumière exercent une grande influence sur le plus ou moins de rapidité de la réaction; le cristal augmente de poids, mais sa forme cristalline n'est nullement modifiée. M. Boutigny, à qui l'on doit ces détails, sans se prononcer sur la nature de ce nouveau corps, dit que, suivant les proportions d'iode absorbées, il peut être considéré comme un protochlorure de mercure ioduré, ou comme un mélange de protiodure de mercure, de protochlorure et de bichlorure, ou bien encore comme un biiodure combiné à un bichlorure (*Journ. de chim. méd.,* mars 1847). Dès l'année 1826, Planche et Soubeiran avaient dit que l'iode décompose le protochlorure de mercure, s'empare d'une portion de mercure et le transforme en sublimé corrosif (bichlorure); il se forme du biiodure de mercure, à moins qu'on n'ait employé peu d'iode, car alors on obtient du protiodure de ce métal mêlé d'un peu de biiodure. Le *chlore* dissout le protochlorure de mercure lorsqu'il est récemment fait, et le change en bichlorure (sublimé corrosif). Mêlé avec du charbon et la quantité d'eau nécessaire pour faire une pâte, il est décomposé si on le chauffe, et l'on obtient du mercure métallique, du gaz acide chlorhydrique, du gaz acide carbonique, et un peu de gaz oxygène: dans cette expérience, l'eau est également décomposée, l'hydrogène s'unit au chlore, tandis que l'oxygène se combine en partie avec le charbon. Chauffé avec de la potasse solide, il fournit du mercure et du gaz oxygène qui se volatilisent, et du chlorure de potassium fixe: d'où il suit qu'il est décomposé, ainsi que la potasse; le chlore s'unit au potassium de celle-ci, tandis que le mercure mis à nu et le gaz oxygène provenant de la potasse décomposée se dégagent. A froid, les alcalis le colorent en noir. L'acide azotique le transforme, à chaud, en bichlorure et en azotate de bioxyde, et il se dégage du gaz bioxyde d'azote.

Depuis longtemps on savait que les chlorures alcalins avaient la propriété de décomposer le protochlorure de mercure et d'en changer une partie en bichlorure. M. Mialhe a étendu cette observation de manière à la transformer en généralité. Quoique l'importance des conclusions de ce travail exige la confirmation et le contrôle d'une expérience plus longue, puisqu'elles soulèvent des objections de la part des chimistes et des médecins, j'exposerai le résumé de toutes les observations de M. Mialhe, telles qu'il les a publiées dans ses mémoires; seulement je

ferai observer que M. Mialhe pose comme base de ces expériences l'action qu'exerce sur les sels de mercure un mélange de chlorure de sodium et de chlorhydrate d'ammoniaqne, quoique l'existence d'un produit ammoniacal paraisse impossible pendant la vie dans la circulation, et que la plupart des chimistes s'accordent à n'en pas trouver dans le sang parfaitement frais. Voici ces conclusions : 1° toutes les préparations mercurielles usitées en médecine, en réagissant sur les dissolutions des chlorures alcalins, seules ou avec le concours de l'air, produisent une certaine quantité de sublimé corrosif, ou pour mieux dire un chlorure *hydrargyro-alcalin ;* 2° la quantité de sublimé produit avec les divers sels de mercure est loin d'être la même pour chacun d'eux ; 3° on pourrait dire, médicalement parlant, que les sels de protoxyde n'agissent jamais que par les faibles proportions du sublimé auquel leur décomposition donne naissance. En outre, M. Mialhe assure que la quantité de bichlorure produite est toujours en raison directe de la concentration de la liqueur chlorurée.

Le protochlorure de mercure est employé en médecine, 1° comme un excellent fondant, dans le carreau, les diverses maladies scrofuleuses, les engorgements du foie, de la rate, etc. ; 2° comme purgatif ; 3° comme antivermineux ; on s'en est souvent servi pour prévenir ou pour combattre la diathèse vermineuse dans les petites véroles épidémiques ; 4° comme antisyphilitique. Clare a conseillé, pour guérir la vérole, de frictionner légèrement, matin et soir, l'intérieur des joues, les lèvres et les gencives avec ce médicament. On l'administre aux adultes depuis 10 jusqu'à 40 et 60 centigrammes, suivant l'indication que l'on veut remplir ; on le donne aux enfants depuis 1 jusqu'à 5 ou 10 centigrammes, suivant l'âge ou l'affection ; on l'associe ordinairement à des extraits.

Préparation. On l'obtient, 1° en versant dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure du chlorure de sodium dissous, et en lavant le dépôt dans une très-grande quantité d'eau : ce dépôt, qui est le protochlorure, portait autrefois le nom de *précipité blanc ;* il retient toujours un peu de chlorure de sodium, qui le rend légèrement soluble et plus actif. La théorie de sa formation est la même que celle qui a été exposée à la page 290, en parlant de l'action de l'azotate d'argent sur les chlorures. 2° En triturant 17 parties de sublimé corrosif légèrement humecté, et 13 de mercure métallique, et en sublimant le mélange dans un matras à fond plat : le chlore, dans cette circonstance, se partage entre le mercure du sublimé et le métal ajouté. 3° En faisant chauffer du sel commun avec du sulfate de protoxyde de mercure dans le même appareil que celui qui sert à préparer le sublimé corrosif ; le protochlorure su-

blimé doit être lavé à grande eau pour le débarrasser du sublimé corrosif qu'il contient presque toujours. Comme il est difficile d'obtenir du sulfate de protoxyde de mercure exempt de sulfate de bioxyde, on préfère employer un mélange de sulfate de bioxyde et de mercure métallique : pour cela on prend 16 parties de mercure et on les divise en deux portions égales; on transforme la première en sulfate de bioxyde, et on y mêle intimement les 8 parties de mercure restantes; on broie ce mélange avec 3 parties de chlorure de sodium, et on le soumet à la sublimation.

Ce procédé, qui est sans contredit le plus économique, peut être avantageusement modifié lorsqu'on veut obtenir du protochlorure d'une très grande ténuité (protochlorure dit *à la vapeur*). Voici la description de l'appareil et du procédé tels qu'ils ont été indiqués par M. Soubeiran en 1842. Il s'agit tout simplement de faire arriver du calomélas en vapeur dans une fontaine de grès, au milieu de l'air; celui-ci, interposé mécaniquement entre les particules de la vapeur minérale, oppose un obstacle mécanique à la réunion de ces particules au moment où la solidification a lieu, et la poudre de calomélas, cédant à son propre poids, se dépose lentement dans un état de division extrême et d'une grande beauté. «Les vases dans lesquels je ramasse le calomélas, dit M. Soubeiran (voy. pl. 8), sont des tubes en terre allongés, de 10 centimètres de diamètre sur 50 à 60 centimètres de longueur. Ils sont fermés à un bout, et ouverts à l'autre; chacun d'eux peut contenir 4 à 5 kilogrammes de mercure doux. Ces tubes sont enduits d'une couche de terre argileuse. Le tube est placé dans un fourneau allongé; il sort par l'un des côtés sur une longueur de 4 centimètres, et il pénètre à fleur de la paroi d'un récipient. Ce récipient est une grande fontaine en grès qui est percée, aux deux tiers de sa hauteur, d'un trou rond dans lequel l'extrémité ouverte du tube entre à frottement. On achève de boucher la jointure avec un peu de lut; on pose le couvercle sur la fontaine, et on l'ajuste avec une bande de papier collé; on laisse en haut une ouverture qui permet à l'air dilaté de sortir librement; il suffit de la recouvrir avec une plaque de verre. Le récipient doit être aussi rapproché que possible du fourneau, pour éviter que le mercure doux ne se condense dans le bout du tube; pour la même raison, le tube doit arriver à fleur de la paroi du récipient, et ne pas s'enfoncer dans l'intérieur; d'un autre côté, il faut que le récipient soit soustrait à la chaleur qu'il recevrait directement du fourneau; à cet effet, l'ouverture par laquelle le tube sort du fourneau est bouchée avec de la terre et deux diaphragmes métalliques qui embrassent le tube en dehors du fourneau, s'interposant entre lui et le réci-

pient, et mettant ce dernier à l'abri du rayonnement. Ainsi se trouvent réunies ces deux conditions essentielles de succès: le tube est chauffé très-près du point où il pénètre dans le récipient, c'est pour éviter que le calomel ne s'y condense; le récipient est abrité de la chaleur du fourneau, c'est afin d'empêcher qu'il ne s'échauffe; car si la température s'élevait trop, le calomel d'abord déposé en poudre se réunirait en agglomérations cristallines. On chauffe d'abord le tube au rouge sombre dans la partie la plus voisine du récipient, puis on porte peu à peu le feu dans toute la longueur du tube. Une heure et demie à deux heures suffisent à la complète volatilisation de 4 à 5 kilogrammes de mercure doux.

Ce procédé est d'une exécution beaucoup plus facile que celui de M. Henry, qui consistait à mettre la vapeur de calomélas en contact avec la vapeur d'eau.

La *panacée mercurielle* est le protochlorure de mercure sublimé cinq ou six fois.

DU BICHLORURE DE MERCURE (SUBLIMÉ CORROSIF).

Le *bichlorure*, HgCl, est un produit de l'art : il est le plus ordinairement sous forme de masses blanches, compactes, demi-transparentes sur leurs bords, hémisphériques et concaves; la paroi externe de ces masses est polie et luisante; l'interne est inégale, hérissée de petits cristaux brillants tellement comprimés, qu'on ne peut en distinguer les faces; on peut également l'obtenir après l'avoir dissous dans l'eau et avoir évaporé la liqueur, sous formes de faisceaux aiguillés, de cubes ou de prismes quadrangulaires; il a une saveur extrêmement âcre et caustique; son poids spécifique est de 6,5. Il se volatilise plus facilement que le précédent, et répand une fumée blanche, épaisse, d'une odeur piquante, nullement alliacée, susceptible de ternir une lame de cuivre parfaitement décapée; si l'on frotte la partie de cette lame où la couche de bichlorure est appliquée, elle acquiert la couleur blanche, brillante, argentine, qui caractérise le mercure; d'où il suit que le cuivre s'empare du chlore et met le métal à nu. Exposé à l'*air*, le bichlorure perd un peu de sa transparence, et devient opaque et pulvérulent à sa surface. La lumière ne le colore pas. Le phosphore, le charbon et la potasse, agissent sur lui comme sur le protochlorure.

Chauffé avec de l'antimoine, de l'étain, etc., le bichlorure de mercure est décomposé facilement; il se forme des chlorures de ces métaux et du mercure métallique, qui peut à son tour s'amalgamer avec eux.

Cent p. d'eau à 0° dissolvent 5,73 p. de ce sel, et à 100°, 53,96 p.; les cristaux qu'on peut obtenir de cette dissolution sont anhydres. Deux parties ⅓ d'alcool absolu froid, et 1 ½ d'alcool bouillant, en dissolvent une partie. Il est encore plus soluble dans l'éther.

Le *solutum* aqueux de sublimé corrosif est liquide, transparent, incolore, doué d'une saveur styptique, métallique, désagréable. Le cyanure jaune de potassium et de fer, les sulfures et les alcalis, se comportent avec lui comme avec les dissolutions de bioxyde (voy. p. 617). L'eau de chaux le décompose en se décomposant; son oxygène se porte sur le mercure, tandis que le calcium s'unit au chlore; le mélange de chlorure de calcium et de bioxyde de mercure qui en résulte porte le nom d'*eau phagédénique* (1).

Si l'on verse un *excès d'ammoniaque* dans du bichlorure de mercure, on obtient le *précipité blanc* (*chloramide* de mercure) = Hg^2Cl, HgH^2Az; d'où il suit qu'un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque a pris au bichlorure de mercure un équivalent de chlore pour former de l'acide chlorhydrique.

$$\underbrace{2\,HgCl}_{\text{Bichlor. de merc.}},\ \underbrace{2\,H^3Az}_{\text{Ammoniaque.}} = \underbrace{H^3Az,\ HCl}_{\text{Chlorhyd. d'ammoniaque.}},\ \underbrace{Hg^2Cl}_{\text{Protochlor. de merc.}},\ \underbrace{H^2Az}_{\text{Amidogène.}}$$

Si, au contraire, le bichlorure de mercure est maintenu en grand excès, le *précipité blanc* a pour formule $3\,HgCl, HgH^2Az$; d'où il suit que le *précipité blanc* n'a pas toujours la même composition.

L'*eau distillée* ne trouble point la dissolution aqueuse du bichlorure de mercure. L'azotate d'argent agit sur lui comme sur tous les chlorures, le décompose, et en précipite du chlorure d'argent blanc, caillebotté, insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique; il reste alors dans la dissolution de l'azotate de bioxyde de mercure (voy. p. 290). Le protochlorure d'étain, dissous dans l'eau, en précipite sur-le-champ du protochlorure de mercure (calomélas), et bientôt après du mercure métallique noir; la dissolution se trouve contenir alors du bichlorure d'étain: d'où il suit que le bichlorure de mercure a cédé son chlore au protochlorure d'étain.

---

(1) Quand l'eau phagédénique a été préparée, comme cela paraît convenable, avec un excès d'eau de chaux, elle est jaune et contient en dissolution, outre le chlorure de calcium et l'excès de chaux, un peu de bioxyde de mercure; la majeure partie de cet oxyde, au contraire, n'est que suspendue.

Le *mercure* métallique, mis en contact avec la dissolution de bichlorure de mercure, se ternit, et le liquide se trouble; le sel est entièrement décomposé, et l'on n'obtient que du protochlorure de mercure : il est évident que la moitié du chlore du bichlorure s'est portée sur le mercure métallique.

Une lame de *cuivre,* plongée dans la dissolution de bichlorure, la décompose, et l'on obtient du bichlorure de cuivre soluble, et un précipité grisâtre formé, 1° par du protochlorure de mercure (calomélas), 2° par un amalgame de cuivre et de mercure, 3° par un peu de mercure (voy. ma *Toxicologie,* t. Ier, 4e édition). Il suffit, pour expliquer la formation de ces divers produits, d'admettre, ce qui est réel, que le cuivre a plus d'affinité pour le chlore que le mercure : une partie de ce métal doit donc être mise à nu dès que l'action commence; ce mélange se trouve à peu près dans les mêmes conditions que celui dont j'ai parlé dans l'alinéa précédent; il doit donc se précipiter du protochlorure de mercure. Mais la lame de cuivre se trouve quelquefois noircie par de l'oxyde de cuivre, qu'il faut faire disparaître en la traitant soit par l'acide chlorhydrique, soit par un chlorure alcalin; alors elle offre une tache blanche métallique dont l'intensité augmente par le frottement. Si on substitue à la lame de cuivre une lame de zinc, on transforme le bichlorure de mercure en chlorure de zinc, et il se forme un précipité, composé : 1° de mercure métallique, 2° de protochlorure de mercure, 3° d'un amalgame de zinc et de mercure; 4° de fer et de charbon, substances qui se trouvent dans le zinc du commerce.

Lorsqu'on plonge dans une dissolution, même très-étendue, de sublimé corrosif, une lame ou un anneau d'or, que l'on a préalablement recouvert en spirale d'une petite feuille d'étain roulée, si l'on ajoute une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique, on voit, au bout de quelques minutes, le mercure du sublimé se porter sur l'or et le *blanchir :* la lame ainsi blanchie n'est pas attaquée et reste blanche, lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique concentré et *pur ;* il suffit de la chauffer pour volatiliser le mercure et faire reprendre la couleur jaune à la portion blanche. Il est évident que, dans cette expérience, l'étain s'empare du chlore du bichlorure de mercure, tandis que ce métal est attiré par l'or. Ce caractère n'offre de valeur en médecine légale qu'autant qu'il a été constaté tel que je viens de l'exposer : en effet, la lame d'or peut être blanchie dans un liquide *non mercuriel* qui contient de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium; la couche blanche est alors formée par de l'étain qui s'est appliqué sur l'or; mais cette couche *disparaît* assez promptement par l'action de l'acide chlorhydrique pur, et la lame

ainsi blanchie, chauffée dans des vaisseaux clos, *ne fournit point de mercure,* quoiqu'elle perde sa couleur blanche (voyez mon mémoire dans le *Journal de chimie médicale,* juin 1829).

L'*éther* sulfurique, mêlé avec la dissolution aqueuse de bichlorure de mercure, s'empare d'une grande quantité de ce sel, de sorte que la couche éthérée qui est à la surface du liquide s'en trouve fortement chargée, tandis que l'eau qui forme la couche inférieure en est presque entièrement privée (Wenzel et Henry).

La dissolution aqueuse du sublimé corrosif joue le rôle d'acide vis-à-vis des chlorures électro-positifs, tels que ceux de potassium, de lithium, de baryum, de strontium, de calcium, de magnésium, etc.; elle les dissout, se combine avec eux, et forme des composés cristallins que l'on peut considérer comme des sels. Ainsi le chlorure de potassium donne trois composés qui ont pour formule :

$$KCl, HgCl, HO$$
$$KCl, 2HgCl, 2HO$$
$$KCl, 4HgCl, 4HO$$

Préparation. On introduit dans des matras de verre vert, à fond plat, d'environ trois litres de capacité, un mélange pulvérulent de 4 parties de sel commun fondu, et de tout le sulfate de bioxyde de mercure obtenu, en faisant bouillir 5 parties d'acide sulfurique concentré avec 4 parties de mercure (1). On met ces matras dans un bain de sable, de manière qu'ils soient entourés jusqu'à la naissance de leur col; on place sur leurs extrémités ouvertes un petit pot renversé, et on les chauffe graduellement; quinze ou dix-huit heures après, l'opération est terminée. Le sublimé corrosif se trouve attaché aux parois des matras, et il reste au fond du sulfate de soude; on fait rougir légèrement le fond du bain de sable pour donner au sublimé plus de densité, et pour lui faire éprouver un commencement de fusion ; on casse les matras et on retire les produits. Comme le sulfate de bioxyde contient souvent un peu de sulfate de protoxyde, qui donnerait du protochlorure par son action sur le chlorure de sodium, on ajoute ordinairement au mélange un peu de bioxyde de manganèse.

Il se passe dans cette opération quelque chose d'analogue à ce qui a lieu dans la préparation du protochlorure; seulement, comme on em-

(1) Ordinairement on cesse l'ébullition lorsque les 9 parties d'acide et de métal sont réduites à 5.

ploie ici le sulfate de bioxyde de mercure, et que ce bioxyde renferme moitié moins de mercure que le protoxyde, il en résulte que l'équivalent de chlore contenu dans le chlorure de sodium doit transformer le mercure en bichlorure, puisqu'il se produit toujours une quantité équivalente de sulfate de soude. On obtient aussi presque toujours une petite quantité de protochlorure de mercure (calomélas); mais il est moins volatil que le bichlorure, au-dessous duquel il se trouve formant une zone distincte et facile à séparer.

M. A.-T. Thomson a annoncé qu'en chauffant du mercure à $+204^{\circ}$ c. dans le renflement d'un tube de verre, et en faisant passer sur lui un courant de chlore sec, le métal brûlait avec une flamme d'un bleu pâle, et produisait des aiguilles blanches de bichlorure en avant de la boule de verre chauffée par une lampe; suivant lui, ce composé peut être livré au commerce à un prix inférieur à celui qui est sublimé en pains (*Journ. de chim. méd.*, mars 1843).

Le sublimé corrosif est employé pour empêcher les bois d'être attaqués par les insectes, pour conserver les matières animales, pour détruire les punaises (voy. t. II, article *Putréfaction*). Il est souvent administré comme antivénérien; on le donne dissous dans l'eau distillée, dans l'alcool, ou dans quelque sirop sudorifique combiné avec du lait, des tisanes ou des extraits; en général, la dose pour les adultes est de 2 à 3 centigrammes par jour en deux prises, matin et soir; on peut augmenter graduellement la quantité jusqu'à ce que le malade en prenne 5 centigrammes, si toutefois l'on n'observe aucun symptôme fâcheux qui en commande la suspension; ces doses doivent être étendues dans un verre de véhicule; le plus ordinairement, 80 centigrammes ou 1 gramme suffisent pour faire dissiper tous les accidents et compléter le traitement: il est cependant des cas où, pour obtenir du succès, il faut en administrer beaucoup plus. Cirillo a proposé d'incorporer le sublimé corrosif dans de l'axonge pour en faire une espèce d'onguent que l'on applique à la plante des pieds; ce moyen a été quelquefois employé avec avantage. On se sert aussi du sublimé sous forme de bain à la dose de 1 à 30 grammes pour 100 kilogrammes d'eau, lorsqu'on redoute l'action du sublimé sur l'estomac. On fait usage de l'*eau phagédénique* pour toucher les chancres et les ulcères vénériens. Quelques médecins ont employé le sublimé corrosif dans les maladies scrofuleuses, cutanées, etc.; mais on s'en sert rarement dans ces sortes d'affections.

Cyanure de mercure, HgCy. — Lorsqu'il est neutre, il cristallise en longs prismes quadrangulaires, coupés obliquement. Si on le fait bouillir avec du bioxyde de mercure, il devient *très-basique* et cristallise en très-

petites houppes (Proust); il a alors une saveur styptique très-désagréable; il excite fortement la salivation; il est inodore et beaucoup plus pesant que l'eau. Gay-Lussac le regarde dans cet état comme un composé de cyanure et d'oxyde de mercure. Le *cyanure de mercure neutre* et parfaitement sec, soumis à l'action d'une chaleur modérée, noircit, fond comme une matière animale, et se décompose en grande partie (voyez p. 91). Si, au lieu d'agir sur le cyanure neutre, on distille le cyanure *basique* et humide, on obtient les mêmes produits, et en outre de l'azote et un liquide brun, regardé par Proust (qui fit le premier cette expérience) comme une huile particulière, mais qui paraît être du *paracyanogène* (voy. p. 91).

Le *soufre* décompose le *cyanure de mercure* à une température très-inférieure à celle où ce cyanure est décomposé quand il est seul. Vauquelin pensait qu'il est possible, en dosant convenablement le soufre, d'obtenir le cyanogène pur, sans qu'aucune partie de ce corps soit décomposée : il y a formation de sulfure de mercure.

Lorqu'on chauffe graduellement dans une fiole, dont le col est un peu large, deux parties de cyanure de mercure et une partie d'*iode* mêlés et parfaitement desséchés, il se produit une grande quantité de vapeurs blanches qui, étant condensées sous une cloche de verre, forment des flocons cotonneux, composés d'iodure de cyanogène, mêlé d'une certaine quantité d'iodure de mercure; si l'on chauffe ces flocons au bain-marie, dans un tube de verre un peu large, l'iodure de cyanogène se volatilise, et l'iodure de mercure reste au fond (Sérullas, *Annales de chimie et de physique*, t. XXVII).

Lorsqu'on met un excès d'acide *chlorhydrique* en contact avec du *cyanure de mercure*, on n'obtient que très-peu d'acide cyanhydrique, et il se forme un chlorure double d'ammoniaque et de mercure, et de l'acide formique. Si l'on emploie moins d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide cyanhydrique, formé par la combinaison de l'hydrogène de l'acide chlorhydrique avec une partie du cyanogène du cyanure; mais il se produit également du sel alembroth, ce qui prouve qu'une partie du cyanogène est décomposée (Vauquelin).

Les acides azotique et sulfurique faibles n'agissent sur le cyanure de mercure qu'en le dissolvant; l'acide sulfurique concentré est décomposé par lui; il cède une portion de son oxygène au mercure, détruit le cyanogène, et l'on obtient, entre autres produits, du gaz acide sulfureux et du sulfate de mercure. L'acide *sulfhydrique* le décompose en se décomposant; son hydrogène transforme le cyanogène en acide cyanhydrique, tandis que le soufre s'unit au mercure.

L'eau dissout facilement ce cyanure, surtout lorsqu'il renferme de l'oxyde. Cette dissolution n'est troublée ni par la potasse, ni par l'ammoniaque, ni par le sulfate de sesquioxyde de fer (1). L'acide sulfhydrique en précipite du sulfure noir. La plupart des sels sont sans action sur lui. MM. Caillot et Podevin ont obtenu, en 1825, un composé cristallin de cyanure de mercure et de chromate de potasse en concentrant convenablement par l'évaporation une dissolution faite avec parties égales en poids de ces deux corps (*Journ. de pharm.,* t. XI). Si l'on mêle une dissolution de cyanure de mercure avec de la limaille de fer décapée et de l'acide sulfurique faible, on remarque des phénomènes curieux : le fer s'oxyde, aux dépens de l'oxygène de l'eau, et se dissout dans l'acide sulfurique; l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau s'unit au cyanogène du cyanure pour former de l'acide cyanhydrique, et le mercure se précipite; en sorte que la liqueur renferme de l'acide cyanhydrique et du sulfate de protoxyde de fer en dissolution. C'est en distillant cette liqueur que Scheele obtint pour la première fois l'acide cyanhydrique liquide peu concentré.

Lorsqu'on verse de l'iodure de potassium dans une dissolution de cyanure de mercure, on obtient des lames minces et brillantes formées d'iodure de potassium et de cyanure de mercure (Caillot).

Le cyanure de mercure est employé à la préparation du cyanogène et de l'acide cyanhydrique; on s'en sert aussi dans les maladies syphilitiques, mais il est très-vénéneux. Scheele, Proust, Porrett, Gay-Lussac, Vauquelin et Sérullas, ont fait connaître tout ce que l'on sait sur lui.

Préparation. On le prépare en faisant bouillir dans une fiole 8 parties d'eau, une partie de bioxyde de mercure, et 2 parties de bleu de Prusse, réduits en poudre fine (composé de protocyanure et de sesquicyanure de fer); l'oxyde de mercure et le bleu de Prusse sont décomposés; ce dernier cède le cyanogène au mercure, tandis que le fer du bleu de Prusse s'unit à l'oxygène du bioxyde de mercure; le mélange ne tarde pas à perdre sa couleur bleue, et la liqueur devient jaune : alors on la filtre et on obtient le cyanure cristallisé; on pourrait, par des évaporations et des cristallisations successives, le débarrasser de l'oxyde de fer qu'il contient; mais il est préférable de le faire bouillir avec du bioxyde de

(1) Le sulfate de sesquioxyde de fer ne bleuit la dissolution du cyanure de mercure qu'autant qu'elle contient du cyanure jaune de potassium et de fer, sel qui existait dans le bleu de Prusse avec lequel le cyanure a été préparé.

mercure, qui précipite cet oxyde; on filtre, et on traite de nouveau la liqueur par le bioxyde de mercure, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'oxyde de fer (Proust); alors on sature l'excès d'oxyde mercuriel par de l'acide cyanhydrique ou par de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient le cyanure pur. MM. Chevallier et Deleschamps ont proposé un autre procédé plus économique et préférable sous tous les rapports au précédent; il consiste à décomposer le cyanure jaune de potassium et de fer par l'acide sulfurique, à l'aide de la chaleur, et à faire arriver l'acide cyanhydrique qui se dégage sur du bioxyde rouge de mercure pulvérisé et délayé dans l'eau (voy. le *Journ. de chim. médic.*, janvier 1830). M. Desfosses conseille de décomposer le cyanure jaune de potassium et de fer par le sulfate de mercure (*ibid*, avril 1830).

L'*azote* est sans action directe sur le mercure; on peut cependant obtenir un *azoture de mercure* puce foncé, Hg^3Az, susceptible de détoner par la chaleur, en faisant agir l'oxyde de mercure sec sur le gaz ammoniac.

Lorsqu'on agite pendant longtemps ce métal avec de l'*eau* distillée privée d'air, ses molécules s'atténuent prodigieusement et finissent par devenir noires; l'eau n'est pas décomposée et le mercure ne se trouve pas oxydé; ce liquide n'exerce non plus aucune action sur le mercure à la température de 100°, il n'acquiert point de saveur, et les réactifs capables de découvrir des atomes de mercure n'en décèlent aucune trace; aussi est-ce à tort que l'on a considéré cette eau comme vermifuge (Girardin). Cependant, si l'eau n'était pas pure et qu'elle contînt des chlorures, il se produirait du sublimé corrosif, d'après M. Mialhe, surtout avec le contact de l'air.

Les acides *borique, carbonique* et *phosphorique,* n'agissent pas sur le mercure. L'acide *sulfurique* concentré, qui n'exerce aucune action sur lui à froid, l'attaque à l'aide de la chaleur, lui cède une portion de son oxygène, passe à l'état de gaz acide sulfureux, et, s'il est employé en assez grande quantité, le transforme en bioxyde qui se combine avec l'acide non décomposé, en sorte que la masse blanche que l'on obtient est composée d'une plus ou moins grande quantité d'acide sulfurique et de bioxyde de mercure. Si l'acide sulfurique est étendu de son poids d'eau, il se dégage peu d'acide sulfureux, et il se forme du sulfate de protoxyde; s'il était très-étendu, il serait sans action. L'acide *azotique* concentré agit rapidement à froid sur ce métal, se décompose en partie, et le transforme en bioxyde qui se dissout dans l'acide non décomposé; le gaz bioxyde d'azote provenant de la portion d'acide décomposé reste pendant quelque temps en dissolution dans la liqueur et la colore en vert; mais bientôt après, la température s'élève, le gaz se dégage, répand

des vapeurs orangées, et la dissolution se décolore. Si l'acide azotique est étendu de 4 ou 5 parties d'eau, et que le mercure soit en excès, celui-ci ne passe qu'à l'état de protoxyde, et il ne se forme que de l'azotate de protoxyde, si l'on fait bouillir la liqueur pendant une demi-heure. L'acide *hypoazotique* attaque aussi ce métal, l'oxyde, et le transforme en azotate et en azotite. Les acides *chlorhydrique* et *fluorhydrique* n'ont point d'action sur le mercure; toutefois, avec le gaz acide chlorhydrique, si l'air intervient, il se forme de l'eau et du chlorure de mercure (Regnault).

Plusieurs des *métaux* précédemment étudiés, ceux surtout qui ne sont pas difficiles à fondre, peuvent se combiner avec lui et donner des alliages que l'on connaît sous le nom d'*amalgames*.

Amalgames de potassium et de sodium. Le sodium s'unit au mercure avec chaleur et lumière, et le potassium avec chaleur seulement (Sérullas); du reste les amalgames qui en résultent sont solides ou liquides, suivant la quantité de mercure qui entre dans leur composition. J'ai déjà examiné l'action curieuse qu'exerce ce composé sur l'ammoniaque et la théorie à laquelle elle a conduit (voy. art. *Ammoniaque*).

Amalgame de 3 parties de mercure et de 1 partie d'étain. Il est mou et cristallisé; il est liquide s'il est formé par 10 parties de mercure. On l'emploie pour étamer les glaces: cette opération consiste à verser du mercure sur une lame d'étain étendue horizontalement, à appliquer la glace dessus, et à la charger de poids afin de la faire adhérer à l'amalgame, qui se forme aussitôt que le contact des deux métaux a lieu.

Amalgame de 4 parties de mercure et de 1 partie de bismuth. On s'en sert pour étamer la surface interne des globes de verre; après avoir chauffé ces globes pour les sécher, on y verse l'amalgame fondu, et on l'agite pour le disséminer sur toute la surface, à laquelle il ne tarde pas à adhérer fortement.

Amalgame de 100 parties de mercure, de 497 de bismuth, de 310 de plomb, et de 177 d'étain. Il est solide et d'un blanc d'argent; il fond à 77°,5 c. Il est très-propre à l'injection des pièces anatomiques.

Caractères distinctifs du mercure. Il est liquide à la température ordinaire.

On emploie le mercure pour construire des thermomètres, des baromètres, des cuves hydrargyro-pneumatiques, à l'aide desquelles on recueille les gaz solubles dans l'eau, pour faire les diverses préparations mercurielles, les amalgames, etc., et pour exploiter les mines d'or et d'argent. On s'est quelquefois servi avec succès du mercure, dans la constipation rebelle et le volvulus qui n'est pas accompagné d'*inflamma-*

tion; dans ces cas, il force les obstacles et développe par son poids les intestins ; plusieurs praticiens ont employé à tort, suivant moi (voyez p. 611), comme vermifuge, l'eau dans laquelle le mercure avait bouilli ; enfin ce métal, dans un grand état de division, fait la base de l'onguent gris et de l'onguent napolitain, si souvent employés en frictions contre la syphilis, dans certaines inflammations telles que la péritonite puerpérale, dans les engorgements chroniques, les tumeurs blanches, etc. L'onguent mercuriel a été quelquefois donné aussi à l'intérieur, en pilules, à la dose de 1 à 2 décigrammes par jour. Le mercure métallique, très-divisé par le calorique, par de l'eau, par des sucs animaux, des graisses, etc., est absorbé et doit être regardé comme un poison (voyez ma *Toxicologie,* t. I, 4[e] édit.).

Extraction. — Exploitation du sulfure. 1° On introduit la mine triée, broyée et mêlée avec de la chaux éteinte, dans des cornues de fonte auxquelles on adapte des récipients contenant une certaine quantité d'eau; on chauffe; le mercure se volatilise, vient se condenser dans les récipients, et il reste dans la cornue du sulfure de calcium et du sulfate de chaux; d'où il suit que le cinabre a été décomposé: ce procédé est pratiqué dans l'ancien département du Mont-Tonnerre; 2° à Almaden et à Idria, on chauffe la mine triée, broyée et pétrie avec de l'argile; le soufre s'empare de l'oxygène de l'air et passe à l'état d'acide sulfureux ; le mercure mis à nu se volatilise et va se condenser, en traversant une série d'aludels, dans un bâtiment qui tient lieu de récipient (voy. pl. 7, fig. 4).

Si le mercure est pur, il n'adhère ni au verre ni à la porcelaine, sur lesquels il roule librement; s'il contient du cuivre, de l'étain, du plomb ou de l'oxyde de mercure gris, il mouille les vases de verre; on dit alors qu'il fait la *queue.* Pour le purifier, on l'agite avec de l'acide azotique étendu qui dissout d'abord le mercure ; les métaux et les oxydes se dissolvent ensuite et précipitent le mercure, tandis qu'ils restent en dissolution.

DES OXYDES DE MERCURE.

On ne connaît que deux oxydes de mercure.

Protoxyde, Hg^2O. — Il est le produit de l'art, et il n'existe que dans les sels de mercure au *minimum;* on ne peut pas l'isoler, car lorsqu'on cherche à le séparer de l'azotate de protoxyde par la potasse, on obtient un précipité noirâtre que l'on a décrit jusqu'à présent sous le nom de *protoxyde,* et qui est formé, d'après M. Guibourt, de bioxyde

et de mercure métallique très-divisé : en effet, ce précipité noirâtre, comprimé entre deux corps durs, présente de petits globules mercuriels visibles à l'œil ; il se transforme en mercure et en bioxyde par l'action de la lumière ou lorsqu'on le chauffe à 100° c.

Préparation. Il ne peut pas être obtenu pur ; la poudre noire que l'on sépare en décomposant un sel de protoxyde de mercure par la potasse est un mélange de bioxyde et de mercure très-divisé.

Bioxyde (précipité rouge, précipité *per se*), Hg O. — On ne le trouve pas dans la nature ; il est *jaune-serin* lorsqu'il a été préparé par la voie humide, *jaune orangé* quand il provient de la calcination de l'azotate de mercure bien broyé, *orangé foncé* si l'azotate qui l'a fourni était en cristaux volumineux, *rouge orangé* s'il était en petits grains cristallins (Gay-Lussac), et *rouge foncé* s'il a été obtenu en chauffant le mercure au contact de l'air. Chauffé dans des vaisseaux fermés, il se transforme, au-dessus du rouge brun, en gaz oxygène et en mercure ; il est également décomposé par la lumière ; trituré avec du mercure, il fournit une poudre brune que l'on a cru être du protoxyde, et qui n'est autre chose qu'un mélange de bioxyde et de mercure très-divisé : il se dissout dans l'eau et lui communique une forte saveur métallique, la propriété de verdir le sirop de violettes et de brunir par l'addition de l'acide sulfhydrique. Il est décomposé, à l'aide d'une douce chaleur, par la plupart des corps avides d'oxygène. Le chlore le décompose aussi, surtout s'il est jaune et non calciné ; il en dégage une partie de l'oxygène, donne une certaine quantité de bichlorure, qui s'unit avec la portion de bioxyde non décomposé et forme une poudre noire. L'oxyde jaune se combine à froid avec l'acide oxalique, tandis que l'oxyde rouge n'est pas attaqué ; le premier est transformé en oxychlorure noir par une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure, tandis que cela n'a pas lieu avec l'oxyde rouge (Millon). Si l'on traite le bioxyde de mercure par un grand excès d'ammoniaque liquide caustique, on obtient une poudre jaune 4 Hg O, H^3Az, 2 HO, *oxyde ammonio-mercurique* qui, à l'état anhydre, forme avec les acides des sels parfaitement définis. Le bioxyde de mercure est employé en médecine comme escharotique, surtout dans les maladies vénériennes, pour détruire les chairs fongueuses et exciter certaines ulcérations vénériennes ; à l'état pulvérulent, il sert à tuer les poux et les morpions ; mêlé avec de la graisse, il constitue un onguent dont on fait quelquefois usage dans les maladies syphilitiques et dans les ophthalmies chroniques entretenues par l'ulcération du bord libre des paupières. En général, l'application extérieure de cet oxyde peut être suivie de symptômes funestes, et on ne doit le prescrire qu'à

la dose de quelques centigrammes. On le prépare : 1° en décomposant dans une fiole, à une chaleur voisine du rouge-brun, de l'azotate de mercure : on l'appelle, dans ce cas, *précipité rouge* ; si l'on chauffait très-fortement, on le transformerait en oxygène et en mercure. 2° En versant un excès de potasse, de soude ou de chaux, dans une dissolution d'un sel de bioxyde de mercure ; il est jaune, amorphe et anhydre. 3° En chauffant pendant dix, douze ou quinze jours, le mercure avec le contact de l'air, et de manière à le faire entrer presque en ébullition ; il est d'un beau rouge foncé. On donnait autrefois à l'oxyde préparé par ce moyen le nom de *précipité per se,* et celui d'*enfer de Boyle* au matras qui renfermait le métal. 4° En décomposant par des lavages prolongés l'acétate de bioxyde ou l'azotate tribasique ; il est *rouge* (Millon).

Oxychlorures de mercure. — Il existe au moins trois oxychlorures de mercure.

$2\,HgO, HgCl$ (Millon).
$3\,HgO, HgCl$ (Soubeiran).
$4\,HgO, HgCl$ (Millon).

On les obtient en faisant réagir, dans des proportions différentes, des carbonates ou des bicarbonates alcalins sur du bichlorure de mercure. Ils sont inusités.

Oxyde ammonio-mercurique hydraté, $4\,HgO, H^3Az, 2HO$. — Il est jaunâtre et décomposable par la lumière ; à 130° c., il se déshydrate et devient brun ; il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool ; il forme avec tous les acides des sels bien définis. On l'obtient en faisant réagir de l'ammoniaque sur du bioxyde de mercure ; si celui-ci est jaune, l'action est rapide, tandis qu'elle est lente s'il est rouge. Il est sans usages.

DES SELS FORMÉS PAR LE PROTOXYDE DE MERCURE.

Les sels formés par cet oxyde sont décomposés et précipités en noir par la potasse, la soude et l'ammoniaque ; le précipité est un mélange de mercure métallique divisé et de bioxyde ; l'acide chromique et les chromates les transforment en chromate de mercure orangé rougeâtre, insoluble dans l'eau ; l'acide chlorhydrique les fait passer à l'état de protochlorure blanc (calomélas) ; d'où il suit que l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène du protoxyde pour former de l'eau, tandis que le mercure mis à nu s'unit au chlore ; l'acide sulfhydrique les précipite en noir (sulfure), le cyanure jaune de potassium et de fer en blanc, et

les iodures solubles en jaune verdâtre; le cuivre, le fer ou le zinc, en séparent du mercure métallique. Ces caractères suffisent pour distinguer ces sels de ceux qui sont formés par le bioxyde.

Sulfate, Hg^2O, SO^3. — Il est blanc, pulvérulent, presque insipide, soluble dans 500 parties d'eau froide et dans 300 d'eau bouillante, décomposable par ce liquide, du moins en partie, si on le soumet à des lavages trop réitérés, susceptible de fournir, par une évaporation convenable, des cristaux prismatiques blancs et volumineux; il est inaltérable à l'air; il noircit par son exposition à la lumière; il peut se combiner avec l'acide sulfurique et former un *sulfate très-acide;* si on lui enlève, au contraire, un peu d'acide au moyen d'un alcali, il passe à l'état de sous-sulfate de protoxyde gris.

Préparation. On l'obtient en traitant l'azotate de protoxyde de mercure par du sulfate de soude; il se précipite du sulfate de protoxyde mêlé d'un peu de turbith minéral (sous-sulfate de bioxyde); on lave ce précipité avec de l'eau aiguisée d'acide azotique jusqu'à blancheur parfaite du produit, afin de dissoudre le turbith; on lave ensuite le sel jusqu'à ce qu'il ne présente plus la réaction acide au papier de tournesol (Lefort).

Azotates. — Il existe cinq azotates de protoxyde.

Azotate neutre $= Hg^2O, AzO^5, 2HO$. — Il cristallise en gros prismes blancs, doués d'une saveur âcre, styptique, rougissant l'*infusum* de tournesol, décomposables par une grande quantité d'eau *tiède,* qui les transforme en *azotate très-acide,* soluble, incolore, appelé *eau mercurielle, remède du capucin, remède du duc d'Antin,* et en azotate *basique* insoluble blanc; il passe très-facilement à l'état d'azotate de bioxyde par son exposition à l'air; aussi faut-il avoir soin de laisser dans les dissolutions une certaine quantité de mercure métallique. L'azotate de protoxyde de mercure entre dans la composition du sirop de *Belet,* dont on prend une cuillerée étendue dans une boisson mucilagineuse. Ce sirop a été utile dans les maladies de la peau, les écrouelles, les érysipèles, les dartres anciennes; mais il faut l'employer avec précaution, surtout chez les individus faibles. Le *remède du capucin* est caustique et peut être appliqué avec succès sur les chancres, les verrues syphilitiques, les ulcères sanieux, et certaines dartres.

Préparation. On fait agir à froid, pendant demi-heure, de l'acide azotique étendu de quatre à cinq fois son poids d'eau sur du mercure; au bout d'un certain temps, le sel cristallise.

Azotate basique, $3Hg^2O, 2AzO^5, 3HO$. — Il est en gros cristaux incolores, décomposables par l'eau *tiède* en azotate acide et en azotate biba-

sique insoluble qui a pour formule $2Hg^2O, AzO^5$, et qui, étant traité par l'eau bouillante, fournit une poudre verte d'azotate plus basique encore. On obtient l'azotate basique, $3Hg^2O, 2AzO^5, 3HO$, en versant de l'acide azotique étendu sur un grand excès de mercure métallique, et en laissant agir ces deux corps à froid.

Pour distinguer l'azotate *neutre* des azotates *basiques*, on broie ces sels avec une dissolution concentrée de chlorure de sodium, qui fait passer l'azotate neutre à l'état de *protochlorure* blanc, et les azotates basiques à l'état de protochlorure blanc mêlé de protoxyde noir; aussi le mélange a-t-il une couleur grise (1).

DES SELS FORMÉS PAR LE BIOXYDE DE MERCURE.

Ces sels sont tous décomposés par la potasse ou la soude, qui s'emparent de l'acide, et mettent à nu l'oxyde jaune-serin anhydre, si on les a employés en suffisante quantité; l'ammoniaque y fait naître un *précipité blanc* (voy. p. 605); le cyanure jaune de potassium et de fer y occasionne également un trouble blanc; les sulfures solubles et l'acide sulfhydrique les décomposent et les précipitent en noir; l'iodure de potassium forme avec ces sels un précipité d'un beau rouge de biiodure; les borates alcalins agissent sur eux comme les alcalis; l'acide chlorhydrique et les chlorures ne les précipitent pas. Le cuivre, le fer et le zinc, en séparent du mercure.

On reconnaîtra que les sels de bioxyde de mercure sont mêlés de sels de protoxyde de mercure, en versant un excès d'acide chlorhydrique dans leurs dissolutions étendues; cet acide précipitera les sels de protoxyde à l'état de protochlorure blanc; si on filtre les liqueurs, on verra qu'elles se comportent, avec les réactifs, comme les sels de bioxyde.

Sulfate, HgO, SO^3. — On peut l'obtenir sous forme de cristaux blancs nacrés, attirant légèrement l'humidité de l'air, rougissant l'*infusum* de tournesol, et susceptibles d'être décomposés par l'eau en *sulfate de bioxyde très-acide,* soluble, incolore, et en *sulfate* insoluble *tribasique*

---

(1) Le mercure soluble d'Hahnemann est un sel basique = $H^3Az, 3Hg^2O, AzO^5$, ou 1,9 d'ammoniaque, 92,2 de protoxyde de mercure, et 5,9 d'acide azotique. On l'obtient en versant goutte à goutte de l'ammoniaque étendue, dans de l'azotate de protoxyde de mercure neutre en dissolution également étendue. Il est gris et peu employé en France, parce qu'on lui préfère le mercure métallique très-divisé. Sa composition varie suivant la concentration des liqueurs et la température à laquelle on agit.

ou *turbith minéral*, $3HgO,SO^3$. Ce turbith est décomposé par le calorique, et fournit du gaz oxygène, du gaz acide sulfureux, et du mercure métallique; il est également décomposé et dissous par l'acide azotique, qui le transforme en azotate de bioxyde incolore; enfin la potasse caustique lui enlève l'acide par la simple agitation, et il se forme du sulfate de potasse soluble et du bioxyde de mercure jaune-serin; il ne se dissout que dans 2,000 parties d'eau froide. Boerhaave et Lobb ont fait l'éloge du turbith minéral, comme étant propre à prévenir la petite vérole; d'autres médecins l'ont administré comme émétique dans la morsure des chiens enragés; on l'a aussi prôné dans les engorgements, dans les maladies vénériennes, et à l'extérieur dans le traitement de quelques dartres indolentes.

Préparation. On obtient le sulfate, HgO,SO^3, en faisant bouillir pendant trois ou quatre heures un excès d'acide sulfurique concentré avec du mercure (voy. p. 611, pour la théorie), et en décomposant par l'eau le sel produit, qui est formé de sulfates de bioxyde et de protoxyde; l'eau précipite du turbith minéral (sous-sulfate de bioxyde), que l'on dissout dans une suffisante quantité d'acide sulfurique: par ce moyen, le sulfate de protoxyde, qui n'est point soluble dans l'acide sulfurique, se trouve complétement séparé; on filtre et on évapore dans une capsule de porcelaine; si pendant l'évaporation il se dépose du turbith anhydre, celui-ci ne tarde pas à être redissous; on enlève les cristaux à mesure qu'ils se forment, et on les prive de l'excès d'acide sulfurique qu'ils entraînent en les mettant au-dessus d'une brique sèche, placée elle-même sur une capsule pleine d'acide sulfurique que recouvre une cloche de verre.

On prépare le turbith en versant de l'eau bouillante sur le sulfate, HgO,SO^3. Quand il a été obtenu avec de l'eau froide, il a une couleur jaune moins foncée, et il retient depuis 1 jusqu'à 5 p. 100 d'eau d'interposition, qui ne peut s'éliminer que par une température de 100°, tandis que le turbith préparé avec de l'eau bouillante est anhydre (Lefort).

Azotate neutre $= HgO,2AzO^5,HO$. — Il est en cristaux volumineux, d'une saveur métallique insupportable; il est décomposé par l'eau en azotate acide et en azotate basique $= 3HgO,AzO^5,HO$ blanc, lequel par des lavages prolongés, se décompose et laisse du bioxyde rouge de mercure. On l'obtient en dissolvant à chaud du mercure dans un excès d'acide azotique, et en faisant bouillir jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes; alors on évapore jusqu'à consistance sirupeuse cette dissolution acide, et le sel neutre cristallise si on le laisse dans un mélange réfrigérant.

Azotates basiques. — Lorsqu'on dissout du bioxyde de mercure dans un

excès d'acide azotique, on obtient une liqueur sirupeuse qui tient en dissolution un sel $= HgO, AzO^5, 2HO$. Si l'on sature de l'acide azotique par un excès de bioxyde de mercure, et que l'on traite l'azotate sirupeux par de l'oxyde de mercure récemment précipité, on donne naissance à un sel qui a pour formule $= 2HgO, AzO^5, HO$. Ces deux azotates se comportent avec l'eau comme l'azotate neutre.

Empoisonnement par les préparations mercurielles. Elles sont toutes vénéneuses ; le protochlorure l'est cependant beaucoup moins que les autres. Introduites dans l'estomac ou appliquées à l'extérieur, elles déterminent une irritation locale très-vive, *sont absorbées,* et exercent une action délétère sur le cerveau, le cœur et le canal digestif ; il est donc de la plus haute importance de les administrer avec prudence, et de ne pas en appliquer une trop grande quantité sur la peau, principalement sur les parties ulcérées. Parmi les antidotes proposés pour neutraliser les sels mercuriels, l'albumine (blanc d'œufs délayé dans l'eau) doit occuper le premier rang, comme je l'ai prouvé en 1812 (voy. ma *Toxicologie générale,* t. I[er], 4[e] édit.). Quant aux *recherches médico-légales,* si le composé mercuriel est dissous dans un liquide aqueux, alcoolique, etc., on le reconnaîtra à l'aide des réactifs des sels de mercure, et si ces réactifs ne donnent pas les résultats énoncés aux pages 615 et 617, parce que le mercure existe en trop petite proportion ou parce qu'il est mêlé à des liquides colorés, il suffira de précipiter le mercure par une lame de cuivre, et non pas à l'aide de la pile de Smithson, qui n'est pas plus sensible que le cuivre, et qui peut induire en erreur (voy. p. 606). Mais, comme le composé mercuriel, par suite de sa combinaison avec des matières organiques végétales ou animales, ou avec les tissus du canal digestif, et même par suite de sa décomposition par ces matières, peut être *devenu insoluble dans l'eau,* dans l'*alcool,* etc., il arrive très-souvent que les liquides n'en contiennent pas trace, et qu'en traitant par l'eau distillée bouillante les dépôts, les précipités, les aliments, les tissus eux-mêmes, on ne dissout pas un atome de ce composé mercuriel. Dans ces cas si nombreux, il faut nécessairement détruire la matière organique soit en la faisant bouillir dans l'eau régale, soit en la chauffant avec de l'acide sulfurique concentré en vaisseaux clos. Dans le premier cas, on évapore *séparément,* jusqu'à siccité, le résidu contenu dans la cornue et le liquide qui distille dans le récipient ; le produit obtenu, si on le fait bouillir avec de l'eau distillée, fournit une dissolution de bichlorure de mercure, d'où la lame de cuivre précipite du mercure ; dans le second cas, on fait bouillir *séparément* dans l'eau régale le charbon *sulfurique* resté dans la cornue, et le liquide qui a dis-

tillé dans le récipient; la dissolution d'eau régale est ensuite évaporée à siccité, et le produit est soumis à l'action de l'eau distillée bouillante, puis à celle de la lame de cuivre. Ces procédés, infiniment supérieurs à celui qui a été décrit par MM. Flandin et Danger, et qui est si compliqué, donnent d'excellents résultats. Dans tous les cas, la lame de cuivre recouverte d'une couche de mercure devra être chauffée en vases clos pour en retirer le mercure.

S'il s'agissait de déceler le mercure dans l'*urine* des individus qui ont avalé un composé mercuriel, il faudrait évaporer ce liquide jusqu'à siccité et traiter la masse desséchée par l'eau régale bouillante; on ferait ensuite passer un courant de chlore gazeux à travers le *solutum;* on évaporerait de nouveau jusqu'à siccité, et on traiterait le produit par l'eau distillée bouillante, qui dissoudrait le composé mercuriel. C'est surtout dans le dépôt qui se forme naturellement dans l'urine abandonnée à elle-même, que l'on trouve le composé mercuriel (voy. ma *Médecine légale,* t. III, 4e édit.).

DE L'ARGENT. Ag. **Équiv.** = 1350 (108 fois celui de l'hydrogène).

On trouve l'argent dans la nature, 1° à l'état natif, en Norvége, en Misnie, en Hartz, en Sibérie, en Espagne, en France, mais principalement au Mexique et au Pérou; il est cristallisé ou en masses, et contient presque toujours du fer, du cuivre, de l'arsenic ou de l'or; 2° à l'état de protoxyde combiné avec l'oxyde d'antimoine sulfuré; 3° à l'état d'alliage binaire avec l'antimoine, l'arsenic, le tellure, le mercure, l'or, ou combiné avec le soufre et uni à d'autres sulfures, tels que ceux d'antimoine, d'arsenic, de mercure, ou bien uni au chlore, à l'iode, au brome, au sélénium; 4° à l'état de carbonate.

L'argent est solide, d'une belle couleur blanche très-brillante, plus dur que l'or, mais moins que le cuivre; il est très-ductile et le plus malléable des métaux après l'or; sa ténacité est assez grande; un fil de 2 millimètres de diamètre ne se rompt que sous une charge de 85 kilogrammes; son poids spécifique est de 10,4743, et de 10,61 s'il est écroui.

Soumis à l'action du calorique dans des vaisseaux fermés, il fond à la chaleur blanche, température qui correspond à 1000° du thermomètre à air; il se volatilise assez difficilement à la température du feu de forge; si, après avoir été fondu, on le laisse refroidir lentement, il cristallise en cubes. Il n'éprouve aucune altération de la part du gaz *oxygène* ni de celle de l'*air* à la température ordinaire, *s'il est pur;* il absorbe au contraire jusqu'à 22 fois son volume d'oxygène *s'il est pur,* et si on le

chauffe assez dans un creuset pour le fondre; mais dès qu'on vient à le refroidir, le gaz oxygène absorbé se dégage, comme on peut s'en assurer en jetant dans l'eau de l'argent pur tenu pendant quelque temps en fusion au contact de l'air ou du gaz oxygène (Samuel Lucas); on réussit encore beaucoup plus sûrement, comme l'a prouvé Gay-Lussac, en tenant de l'argent fondu, pendant vingt-cinq à trente minutes, dans un tube de porcelaine traversé par un courant de gaz oxygène. On considère généralement cette absorption de l'oxygène comme étant le résultat d'une dissolution du gaz, et non d'une combinaison; cependant l'expérience suivante faite par Vauquelin semble prouver que c'est une véritable oxydation. — *Expérience.* Si on chauffe de l'argent au moyen du chalumeau à gaz oxygène, il se volatilise, absorbe l'oxygène, et l'oxyde produit se dégage sous forme d'une fumée que l'on peut recevoir dans un verre renversé au-dessus, et dont la surface se recouvre d'un enduit jaune brunâtre; cette oxydation a lieu avec une flamme jaune (Vauquelin).

L'*hydrogène,* le *bore* et l'*azote,* n'exercent aucune action sur l'argent. Il existe un composé d'argent et de fort peu de *carbone* que l'on obtient en chauffant ces corps ensemble; on forme deux *carbures* d'argent, AgC et AgC^2, par voie indirecte, en décomposant le cuminate, le malate ou l'aconitate d'argent, par la chaleur dans un creuset d'argent couvert. Le *phosphore* peut se combiner avec lui à l'aide de la chaleur, et former un phosphure solide, grenu, cristallin, fragile, brillant, plus fusible que l'argent. Il peut aussi se combiner avec le *soufre,* et donner un sulfure, AgS, solide, assez mou pour qu'on ait pu frapper des médailles avec lui, d'un gris bleuâtre, ductile, d'un tissu lamelleux, plus fusible que l'argent, susceptible de cristalliser, décomposable par le feu en soufre et en métal; chauffé avec le contact de l'air ou du gaz oxygène, ce sulfure se transforme en gaz acide sulfureux et en argent; l'acide chlorhydrique bouillant le change en chlorure d'argent et en acide sulfhydrique; il se produit toutes les fois que l'argent est en contact avec de l'acide sulfhydrique, à l'air, dans les fosses d'aisances, dans les eaux sulfureuses, dans les œufs, et que la température est un peu élevée. On l'obtient par les deux procédés décrits à la page 598. On le trouve dans presque toutes les mines d'argent, au Mexique, en Hongrie, en Bohême, etc.

L'*iode* peut s'unir avec l'argent et former un iodure, AgI, jaune pâle, à moins qu'il ne soit fondu, car alors il est rouge foncé; il est blanc s'il est obtenu par la voie humide; il est *insoluble* dans l'eau et dans l'*ammoniaque*; il est plus lentement noirci par la *lumière* que le chlorure d'ar-

gent. On le prépare en décomposant l'azotate d'argent par un iodure soluble.

Le *bromure* d'argent, Ag Br, obtenu par la voie humide, en décomposant l'azotate d'argent par un bromure soluble, est jaune-serin, caillebotté, insoluble dans l'eau, *soluble* dans une quantité notable d'ammoniaque, fusible, indécomposable au feu.

Chauffé avec du *chlore* gazeux, l'argent l'absorbe sans qu'il y ait dégagement de lumière, et passe à l'état de *chlorure*, AgCl. On le trouve en petite quantité en Saxe, en Sibérie, au Hartz, en France, au Pérou, etc.; il est tantôt cristallisé en cubes, tantôt en masses. Celui que l'on obtient dans les laboratoires est blanc, insipide, caillebotté, et passe rapidement au violet foncé lorsqu'on l'expose à la lumière directe et même diffuse, et qu'il est recouvert d'eau. Gay-Lussac a prouvé que dans cet état il contient moins de chlore, $Ag^2 Cl$, et que l'eau qui le surnage renferme de l'acide chlorique et de l'acide chlorhydrique, produits par l'action d'une portion du chlore sur l'oxygène et sur l'hydrogène de l'eau. Le chlorure d'argent est insoluble dans l'eau et n'éprouve aucune altération de la part de ce liquide lorsqu'il est dans l'obscurité; *il est très-soluble dans l'ammoniaque*, soluble dans une dissolution concentrée de sel ammoniac, surtout lorsqu'elle est bouillante; l'eau peut le précipiter en grande partie de ce *solutum*. Il est peu soluble dans les acides forts, y compris l'acide *azotique bouillant, qui n'en dissout pas la moindre trace; toutefois l'acide chlorhydrique concentré en dissout* $^1/_{200}$ de son poids, et le laisse cristalliser en octaèdres si l'on évapore la liqueur. Quand on le chauffe après l'avoir desséché sur un filtre, il fond à 260°, et fournit, après le refroidissement, une masse grisâtre, demi-transparente, flexible, volatile, indécomposable par la chaleur, connue autrefois sous le nom d'*argent corné*, et qui se trouve quelquefois dans la nature, cristallisée en cubes ou en octaèdres. Il est décomposé par l'hydrogène, qui s'unit au chlore et met l'argent à nu; cette expérience peut être faite en mêlant du chlorure d'argent avec du zinc, de l'eau, et de l'acide sulfurique, substances propres à fournir de l'hydrogène (voyez page 58) (Arfwedson). La potasse, la soude, la baryte ou la chaux, en opèrent aussi la décomposition à une température élevée, et l'on obtient du chlorure de potassium, de sodium, etc., de l'argent *pur*, et du gaz oxygène; d'où il suit que l'alcali est également décomposé. Le plomb ou l'antimoine, chauffés avec ce chlorure, le décomposent en s'emparant du chlore. Le fer et le zinc peuvent opérer cette décomposition dans l'eau froide; ce liquide se décompose en partie, et l'on obtient du chlorure de fer ou de zinc et de l'argent métallique sous forme d'une poussière blan-

che. Le procédé le plus simple pour retirer l'argent du chlorure consiste à le placer dans un vase de zinc ou dans une marmite de fonte, et à le recouvrir de 2 ou 3 centimètres d'eau ; si les métaux sont bien décapés, la décomposition marche rapidement ; malheureusement, dans ces deux cas, l'argent est mêlé de fer ou de zinc, d'après M. Kessler (voy. *Extraction de l'argent*). Le chlorure d'argent se dissout à la température de l'ébullition dans les chlorures de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium et dans le cyanure de potassium, avec lesquels il forme des sels doubles cristallisables ; s'il est récemment précipité, il est très-soluble dans les sulfites et les hyposulfites alcalins. On obtient le chlorure d'argent en versant du chlorure de sodium dans de l'azotate d'argent et en lavant le précipité ; on s'en sert quelquefois pour obtenir l'argent pur.

Cyanure d'argent, AgCy. — Soumis à l'action d'une douce chaleur, *il laisse dégager du cyanogène* s'il est bien sec ; il fond en un liquide rouge brun, qui devient solide, et acquiert une couleur grisâtre en se refroidissant : dans cet état, il est regardé par Gay-Lussac comme un sous-cyanure indécomposable par la chaleur dans des vaisseaux fermés, mais qui donne de l'argent si on le chauffe avec le contact de l'air. Il est insoluble dans l'eau et dans l'acide azotique froid ; cet acide bouillant le transforme en acide cyanhydrique et en azotate d'argent soluble. Il se dissout dans l'ammoniaque. Chauffé avec du potassium, dans un petit tube de verre, il donne du cyanure de potassium qui, étant dissous dans l'eau, précipite en bleu un mélange de sulfate de protoxyde et de sesquioxyde de fer (bleu de Prusse). On l'obtient en décomposant l'azotate d'argent par l'acide cyanhydrique ou par un cyanure soluble.

L'*eau* et les acides *borique*, *carbonique*, *phosphorique*, *sulfureux* et *fluorhydrique*, sont sans action sur l'argent. L'acide *sulfurique* concentré, qui ne l'attaque pas à froid, l'oxyde à l'aide de la chaleur, se décompose, fournit du gaz acide sulfureux, et il se forme du sulfate de protoxyde d'argent. L'acide *azotique* pur dissout l'argent après l'avoir oxydé, même à la température ordinaire ; il se produit du gaz bioxyde d'azote, qui reste d'abord dans la liqueur et la colore en vert, mais qui ne tarde pas à se dégager lorsque la température s'élève : il est évident qu'une portion de l'acide azotique a dû être décomposée. L'acide *chlorhydrique* concentré et bouillant l'attaque peu ; les expériences de M. Boussingault prouvent qu'à une chaleur rouge l'argent décompose le gaz acide chlorhydrique, qu'il se dégage de l'hydrogène et qu'il se produit du chlorure d'argent : ce fait est d'autant plus extraordinaire qu'à la même température l'hydrogène réduit le chlorure d'argent, s'empare du chlore pour former

de l'acide chlorhydrique, et met le métal à nu (*Ann. de chim.*, novembre 1833). La dissolution de *chlorhydrate d'ammoniaque*, aidée du contact de l'air, transforme l'argent en chlorure, qui se dissout dans la portion de sel non décomposé (Vogel). L'acide *arsénique* dissous dans l'eau se décompose *en partie* et oxyde l'argent à l'aide de la chaleur : il se produit de l'acide arsénieux et de l'arséniate d'argent. L'acide *sulfhydrique* l'attaque à froid et donne du sulfure d'argent noir.

L'acier et plusieurs des métaux précédemment étudiés peuvent se combiner avec l'argent.

Alliages d'argent et de cuivre. — D'après M. Levol, l'argent et le cuivre peuvent former une combinaison définie Ag^3Cu^4 (718,93 d'argent et 281,07 de cuivre). Tous les autres alliages d'argent et de cuivre sont des mélanges de ce composé avec du cuivre ou de l'argent en excès : du cuivre si le titre est inférieur à 718,93, de l'argent s'il lui est supérieur. (*Journ. de pharm.*, février 1850.)

1° *Alliage de 9 parties d'argent et de 1 partie de cuivre.* On l'emploie pour souder l'argent et faire la monnaie. Les couverts et la vaisselle sont composés de 9 parties et demie d'argent et d'une demi-partie de cuivre ; la tolérance est de $^5/_{1000}$; d'où il suit qu'un couvert qui contient $^{945}/_{1000}$ d'argent pur est encore dans les limites de la loi. Les bijoux renferment 8 parties du premier et 2 parties du second ; la tolérance au-dessous de ce titre est de $^5/_{1000}$. Les monnaies sont au titre de $^{900}/_{1000}$, avec une tolérance de $^3/_{1000}$ au-dessus et au-dessous de ce titre légal moyen. Ces divers alliages sont blancs, plus fusibles et moins ductiles que l'argent. Le *plaqué* n'est que du cuivre recouvert d'une feuille d'argent.

2° *Alliage de 7 parties d'argent et de 1 partie de plomb.* Il est solide, d'un blanc grisâtre, et se transforme, lorsqu'on le fait fondre avec le contact de l'air, en protoxyde de plomb, qui se vitrifie, et en argent pur ; c'est même sur cette propriété qu'est fondé le procédé d'analyse d'un alliage de cuivre et d'argent, connu sous le nom de *coupellation* ; pour cela on introduit dans une coupelle, préparée avec des os calcinés, broyés et lavés, une certaine quantité de plomb métallique (1) ; on chauffe la coupelle dans un fourneau spécial, et lorsque le plomb est fondu, on y

(1) Lorsqu'on agit sur l'alliage qui constitue les monnaies de France, et dans lequel il y a 9 parties d'argent et 1 de cuivre, on emploie, pour 1 gramme d'alliage, 7 grammes de plomb ; il n'en faut que 3 parties pour l'argent de vaisselle ; il en faut, au contraire, 10 parties pour faire l'essai de la monnaie de billon : en général, il en faudra d'autant plus que l'alliage contiendra plus de cuivre.

ajoute l'alliage enveloppé dans du papier; le plomb favorise la fusion du cuivre; l'un et l'autre de ces deux métaux passent à l'état d'oxyde, aux dépens de l'oxygène de l'air; les oxydes formés fondent, se volatilisent en partie sous forme de fumée; mais la majeure partie est absorbée par la coupelle, qui peut être regardée, jusqu'à un certain point, comme un filtre pouvant donner passage à ces oxydes fondus; j'ajouterai que l'absorption de l'oxyde de cuivre est favorisée par l'oxyde de plomb qui le tient en dissolution : au bout d'un certain temps, on remarque un phénomène connu sous le nom d'*éclair;* l'alliage devient brillant, et l'opération est terminée; l'argent se trouve seul dans l'intérieur de la coupelle, tandis que les oxydes de cuivre et de plomb ont été complétement absorbés ou volatilisés; on laisse refroidir l'appareil, on pèse le bouton d'argent, et on connaît la quantité qui entre dans la composition de l'alliage : en retranchant cette quantité du poids de l'alliage soumis à l'expérience, on a celle du cuivre.

Toutefois cette méthode d'*essai* est loin d'offrir une grande précision: en effet, l'oxyde de plomb entraîne un peu d'argent à l'état d'oxyde dans la coupelle, surtout quand on emploie trop de plomb ou qu'il y a fort peu de cuivre dans l'alliage; en outre il peut y avoir perte d'argent quand le bouton *végète* ou *roche,* quand l'essai a eu *trop chaud;* il peut se faire aussi que l'argent retienne du plomb quand l'essai a eu *trop froid,* ce que l'on juge parce que la teinte du bouton n'est pas uniforme, que sa surface inférieure est bulleuse, qu'il reste des écailles jaunâtres d'oxyde de plomb au fond de la coupelle, et que le bouton d'essai y adhère alors fortement.

L'*essai de l'argent* par la voie humide, d'après la méthode de Gay-Lussac, préférable à celui dont je viens de parler, doit trouver ici sa place. Cet essai a pour objet de déterminer combien il y a réellement d'argent dans les divers alliages désignés sous les noms d'*argent de monnaie,* de *vaisselle,* de *bijoux,* etc.

Procédé. On dissout dans l'acide azotique 1 gramme de l'alliage à essayer, on verse la dissolution dans un flacon à l'émeri, et l'on ajoute *autant de sel marin* dissous qu'il en faudrait pour précipiter tout l'argent que l'alliage doit contenir (on sait que la monnaie doit en renfermer $^{9}/_{10}$, les couverts et la vaisselle, $^{19}/_{20}$, et les bijoux, $^{8}/_{10}$); on secoue vivement le flacon pendant quelques minutes, et l'on voit tout le chlorure d'argent formé se ramasser au fond, tandis que la liqueur surnageante est limpide. Il est évident que, si l'alliage n'est pas aussi riche en argent qu'il doit l'être, la liqueur contiendra du sel commun dissous qui se sera trouvé en excès; si au contraire cette liqueur renferme de

l'azotate d'argent, l'alliage était plus riche en argent qu'il ne devait être; enfin, si la dissolution ne contient ni azotate d'argent ni chlorure de sodium, l'alliage était bon.

Partant de ces principes, admettons que l'on ait fait dissoudre dans l'acide azotique une quantité d'alliage devant contenir gramme 0,500 d'argent pour être au titre, et que l'on ait ajouté une dissolution de sel marin pur, pesée avec soin, et contenant gramme 0,27136 de ce sel: tout l'argent sera précipité, et il ne restera dans la liqueur ni azotate d'argent ni chlorure de sodium, parce que la quantité de chlore contenue dans 0,27136 de sel est exactement celle qui est nécessaire pour transformer en chlorure d'argent 0 gr., 500 d'argent; on conclura que l'alliage est au titre voulu. Supposons maintenant que la liqueur se trouve contenir, après la précipitation, un excès de chlorure de sodium ou d'azotate d'argent, on tirera une conclusion inverse. Si le sel marin domine, on ajoutera, au moyen d'un *tube gradué* très-étroit, de l'azotate d'argent titré, jusqu'à ce que la liqueur soit dépouillée: en retranchant de 0 gr., 500 la quantité d'argent ajoutée, le reste représentera le titre de l'alliage; ainsi, admettons que l'argent faisant partie de l'azotate que l'on a été obligé de verser dans le tube gradué soit de 0,025, il est certain que l'alliage ne renfermait que 0 gr., 475 d'argent. Si, au contraire, il y avait dans la liqueur, après la précipitation, un excès d'azotate d'argent, on y verserait une dissolution très-faible de sel marin titré, au moyen d'un *tube gradué*, et l'on s'arrêterait dès que la précipitation serait complète: la nouvelle quantité de chlorure d'argent qui se précipiterait contiendrait une proportion d'argent qu'il serait aisé de calculer, puisque l'on sait combien la liqueur contient de chlorure par chaque degré du tube, et par conséquent combien chaque division doit précipiter d'argent (100 parties de ce chlorure renferment 75,34 d'argent), et qu'il faudrait ajouter à 0 gr. 500 pour avoir le titre de l'alliage, qui, dans ce cas, serait plus riche en argent qu'il ne devrait l'être.

Gay-Lussac a eu l'occasion de soumettre à l'essai un lingot d'argent contenant, outre l'or et du cuivre, du *mercure*, et il a remarqué qu'en procédant par la voie humide, c'est-à-dire avec l'acide azotique et le chlorure de sodium, le mercure était dissous comme l'argent, et précipité comme lui à l'état de chlorure; les résultats de l'essai étaient donc défectueux, puisque dans le procédé qui vient d'être décrit on part de ce principe que le sel commun ne précipite de la dissolution azotique que de l'argent. Voici comment Gay-Lussac parvient à reconnaître des traces de mercure dans l'argent: il dissout le lingot dans l'acide azotique, et précipite le *solutum* par le chlorure de sodium; si le précipité

est uniquement formé de chlorure d'argent, il bleuit assez vite par la lumière, même lorsque celle-ci est diffuse; s'il contient quatre à cinq millièmes de mercure, il ne bleuit plus, il reste d'un blanc mat; avec trois millièmes de mercure, il n'y a pas encore de coloration très-prononcée; avec deux millièmes, elle est légère; avec un, elle est beaucoup plus marquée, mais elle a cependant moins d'intensité que celle du chlorure d'argent pur. Pour éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans les essais d'argent par la voie humide, on verse de l'acétate de soude dans la dissolution azotique d'argent, de cuivre et de mercure; la liqueur ne contient plus dès lors de l'acide azotique libre, mais bien de l'acide acétique, et dans ce cas le mercure n'est plus précipité par les chlorures alcalins (Levol et Gay-Lussac).

Les *alcalis* attaquent à peine l'argent; cependant, lorsqu'on fait fondre de la potasse dans un creuset de ce métal, elle prend à la fois un peu d'oxyde d'argent et d'argent métallique.

Caractères distinctifs : 1° Ses propriétés physiques; 2° sa dissolution dans l'acide azotique, avec lequel il forme un azotate facilement reconnaissable (voy. *Sels d'argent*).

L'argent sert principalement à préparer des alliages, la pierre infernale, etc.

Extraction. — Exploitation des mines d'Europe. Si la mine est riche, on la débarrasse de sa gangue par des lavages, et on la fait fondre avec un poids de plomb égal au sien; cet alliage est ensuite soumis à la coupellation : pour cela on l'introduit dans une coupelle oblongue que l'on fait chauffer dans un fourneau particulier, et sur laquelle on ne tarde pas à diriger le vent d'un ou de deux soufflets : l'alliage fond, le plomb s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'air, passe à l'état de protoxyde ou de litharge, qui s'écoule, et l'argent, plus pesant, se ramasse en culot au fond de la coupelle.

Il arrive quelquefois que le *plomb d'œuvre*, préparé comme je l'ai dit (p. 568), contient assez d'argent pour que l'on doive chercher à l'obtenir; alors il faut le soumettre à la coupellation pour le transformer en litharge et en argent pur. Si le cuivre *rosette*, dont j'ai décrit le mode d'extraction, contenait assez d'argent pour pouvoir être exploité avec succès, ainsi que cela arrive quelquefois, on le ferait fondre avec trois fois son poids de plomb; on laisserait refroidir l'alliage, et on le chaufferait doucement : la majeure partie du plomb entrerait en fusion et entraînerait presque tout l'argent; on séparerait ces deux métaux par la coupellation, tandis que l'on continuerait à chauffer le cuivre pour en extraire tout le plomb.

La mine argentifère de Freiberg, qui renferme très-peu de sulfure d'argent, uni à une très-grande quantité de sulfure de cuivre et de fer, doit être soumise à d'autres opérations : on la grille après l'avoir mêlée avec le dixième de son poids de sel marin ; il se dégage du gaz acide sulfureux, et l'on obtient une masse composée de chlorure de fer, de sulfates de soude, de fer et de cuivre solubles, et de chlorure d'argent, d'oxyde de fer et d'oxyde de cuivre insolubles ; on la réduit en poudre fine, et on l'agite pendant seize ou dix-huit heures, dans des tonneaux, avec 50 p. de mercure, 30 p. d'eau, et 6 p. de fer ; les sels solubles se dissolvent, le chlorure d'argent est décomposé par le fer, et l'argent s'amalgame avec le mercure ; on presse fortement l'amalgame pour en séparer l'excès de mercure, et on le soumet à la distillation : le mercure se volatilise, et l'argent reste. Si la mine renferme très-peu d'argent et beaucoup de gangue, on la mêle avec de la pyrite et on la fait fondre ; celle-ci entraîne l'argent et les autres métaux : alors on la grille à plusieurs reprises pour en séparer le soufre ; on fait fondre de nouveau le produit avec de la mine, puis avec du plomb, et l'on obtient du plomb argentifère, dont on sépare l'argent par la coupellation.

Exploitation des mines du Mexique et du Pérou. Ces mines sont le plus souvent formées d'argent natif, de chlorure d'argent, d'oxyde d'argent, d'argent antimonial, de pyrites de cuivre et de fer, de silex, etc. On les réduit en poudre, et on les mêle avec deux centièmes et demi de sel marin ; on abandonne le mélange à lui-même, et au bout de quelques jours on y ajoute de la chaux : on ne sait pas trop ce qui se passe dans cette opération ; on incorpore le mélange avec du mercure, qui s'amalgame avec l'argent et se précipite ; on traite par l'eau pour dissoudre toutes les matières solubles, et on distille l'amalgame pour en avoir l'argent : ce n'est guère qu'au bout de plusieurs mois que cette opération est terminée.

Préparation de l'argent pur. On mêle 100 parties de chlorure d'argent desséché avec 70 parties de craie (carbonate de chaux), et 4 ou 5 de charbon ; le mélange est exposé à une forte chaleur blanche dans un creuset d'argile ; après le refroidissement, on trouve au fond du creuset un culot d'argent ; dans cette opération, il s'est dégagé du gaz oxyde de carbone, et il s'est formé du chlorure de calcium qui occupe la partie supérieure du creuset, sous forme de scories.

M. Kessler préfère le procédé suivant : On fait dissoudre l'argent allié au cuivre ou au plomb dans la plus petite quantité possible d'acide azotique pur ; on étend la liqueur de dix à vingt fois son poids d'eau pure, et on y verse de l'acétate de protoxyde de fer jusqu'à ce qu'elle ne pré-

cipite plus soit par lui, soit par le chlorure de sodium; l'acétate passe à l'état d'acétate de sesquioxyde, aux dépens de l'oxygène de l'oxyde d'argent; ce métal, mis à nu, se dépose : on le lave à l'eau pure ou acidulée par l'acide acétique d'abord, et à la fin avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le cyanure jaune de potassium et de fer ne précipite plus les eaux de lavage; l'argent ainsi lavé est pur et très-divisé. Si l'on acidulait immédiatement les liqueurs par l'acide sulfurique, celui-ci décomposerait l'azotate de fer qui s'est formé et qui baigne l'argent précipité, et une partie de cet argent se redissoudrait dans l'acide azotique, que l'acide sulfurique aurait rendu libre (*Journ. de pharm.*, février 1847). Si l'on veut avoir l'argent en poudre impalpable, il suffit de faire bouillir, avec du cuivre métallique, un sulfite double d'argent et de soude, ou d'argent et d'ammoniaque, de potasse, de magnésie, etc.

DES OXYDES D'ARGENT.

Sous-oxyde, Ag^2O. — Il est noir, très-peu stable, décomposable par la chaleur. Les acides autres que l'acide chlorhydrique le transforment en argent et en protoxyde qui se combine avec l'acide; l'acide chlorhydrique donne avec lui un chlorure brun, Ag^2Cl. On l'obtient en décomposant le sous-citrate d'argent par la potasse (Wöhler). Il est sans usages.

Protoxyde, AgO. — On le trouve dans la nature, combiné avec l'oxyde d'antimoine sulfuré. Il est solide, d'une couleur olive foncée, réductible au-dessous de la chaleur rouge et par une longue exposition à la lumière; il attire rapidement l'acide carbonique de l'air, en sorte qu'il faut le conserver dans des vaisseaux fermés; il est sensiblement soluble dans l'eau, et le *solutum* verdit le sirop de violettes, propriété qui le rapproche singulièrement des alcalis. Il est susceptible de se combiner avec un très-grand nombre d'acides; l'acide azotique le dissout à merveille; l'eau oxygénée, mêlée d'acide azotique, agit sur lui avec énergie; il se produit une vive effervescence due au dégagement du gaz oxygène de l'eau : une partie de l'oxyde d'argent se dissout, l'autre se réduit d'abord, et se dissout ensuite elle-même, pourvu que l'acide soit en quantité convenable. L'acide chlorhydrique le décompose en se décomposant lui-même, et le transforme en *chlorure d'argent* insoluble; d'où il suit que l'hydrogène de l'acide se combine avec l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau; l'eau oxygénée, aiguisée d'acide *chlorhydrique*, est rapidement décomposée : il y a formation d'eau, dégagement

de gaz oxygène, vive effervescence, et production de chlorure d'argent violet. Il est *très-soluble dans l'ammoniaque;* la dissolution ammoniacale très-concentrée, abandonnée à elle-même pendant plusieurs mois, se décompose : l'hydrogène de l'ammoniaque se combine avec l'oxygène de l'oxyde, et forme de l'eau, tandis que l'argent se précipite à l'état métallique(Faraday, voy. p. 632, pour l'argent fulminant). Le protoxyde d'argent est sans usages. Il est formé de 93,11 parties d'argent et de 6,89 d'oxygène. On l'obtient en décomposant l'azotate d'argent par la potasse pure, en lavant le précipité et en le desséchant.

Peroxyde, AgO^2. — Il est en cristaux prismatiques noirs, d'un éclat métallique, décomposables à 150° c., en oxygène et en argent, insolubles dans l'eau; il abandonne facilement une partie de son oxygène, soit qu'on le traite par le phosphore, par l'ammoniaque, ou par les acides sulfurique et phosphorique, etc.; avec ceux-ci on obtient des sels de protoxyde. Il est le résultat de la décomposition de l'azotate d'argent très-étendu d'eau, par la pile électrique. D'après Fischer, il retient toujours en combinaison une portion du sel avec lequel il a été préparé.

DES SELS DE PROTOXYDE D'ARGENT.

Tous les sels d'argent mêlés avec de la soude et chauffés au chalumeau sont décomposés; le métal est mis à nu. Ils sont presque tous insolubles dans l'eau; la plupart d'entre eux brunissent à la lumière. Ceux qui sont solubles ont une saveur acide astringente métallique; ils précipitent en noir par l'acide sulfhydrique et par les sulfures de potassium et de sodium; le précipité est du sulfure d'argent. L'acide chlorhydrique, les chlorures et le chlore, y font naître un dépôt blanc, caillebotté, de chlorure d'argent, soluble dans l'ammoniaque et insoluble dans l'acide azotique même bouillant. La potasse, la soude, et l'eau de chaux, privées de chlorures, en séparent le protoxyde olive hydraté; l'ammoniaque produit le même phénomène, mais redissout le précipité avec la plus grande facilité. Les carbonates en précipitent du carbonate d'argent d'un blanc jaunâtre; les phosphates y font naître un précipité *jaune,* qui est du phosphate d'argent, et les pyrophosphates, un précipité *blanc.* L'acide arsénique et les arséniates y déterminent un précipité rouge-brique. En plongeant une lame de cuivre, de fer ou de zinc, dans une de ces dissolutions, l'argent en est séparé à l'état métallique (voy. *généralités sur les sels,* pour la théorie).

Sulfate, AgO, SO^3 — Il est sous forme d'une masse blanche, soluble dans l'acide sulfurique concentré; il est précipité de cette dissolution

par l'eau, et redissous par une plus grande quantité de ce liquide; 100 parties d'eau bouillante en dissolvent 1 partie; ce *solutum* est incolore, et fournit par l'évaporation des cristaux prismatiques rhomboïdaux brillants. Le sulfate d'argent est complétement réduit à une température rouge. Il est soluble dans l'ammoniaque et laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux incolores, formés de sulfate d'argent biammoniacal, $AgO, SO^3, 2H^3Az$. On l'obtient par le 3e procédé (voy. p. 317). Il se produit pendant l'affinage de l'or, métal qui ne se dissout pas dans l'acide sulfurique, tandis que l'argent y est soluble.

Hyposulfite, AgO, S^2O^2. — Il est peu stable, en poudre blanche, peu soluble dans l'eau froide; la lumière le noircit, le décompose et le transforme en sulfure d'argent. Il donne avec l'hyposulfite de soude un sel double cristallisable; on produit ce sel lorsqu'on fait dissoudre du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'argent, dans une dissolution d'hyposulfite de soude : dans la photographie, on tire parti de cette propriété pour fixer les images, c'est-à-dire pour enlever l'iodure et le bromure d'argent dans les parties où ils n'ont pas été altérés par la lumière (voy. p. 643). On obtient l'hyposulfite d'argent par double décomposition, en versant une dissolution d'hyposulfite de soude dans de l'azotate d'argent dissous.

Azotate, AgO, AzO^5. — Il cristallise en lames minces, carrées, brillantes, demi-transparentes, qui sont des hexaèdres, des tétraèdres ou des triangles; sa saveur est amère, styptique et caustique; il n'attire point l'humidité de l'air; abandonné à lui-même, il se réduit au bout d'un certain temps, lorsqu'il est en contact avec des matières organiques, et se trouve converti en argent métallique; c'est du moins ce qui a été observé par M. de Filière, qui, ayant placé, en 1826, de très-beaux cristaux d'azotate d'argent dans un papier non collé, s'aperçut, en novembre 1829, qu'ils étaient changés en lames d'argent métallique très-malléable (*Annales de chimie,* novembre 1829). L'azotate d'argent se dissout dans un poids d'eau froide égal au sien, dans une moindre proportion d'eau bouillante, et dans 10 parties d'alcool. La dissolution aqueuse est incolore, tache la peau en violet (1), et peut être décomposée, à la température de l'ébullition, par le charbon et par le phosphore, qui s'emparent de l'oxygène de l'oxyde. L'acide chromique et les chromates y font naître un dépôt de chromate d'argent rouge. L'azotate de protoxyde d'étain

(1) On fait disparaître cette tache à l'aide d'une solution d'iodure de potassium; il y a formation d'un iodure d'argent jaune qui ne se réduit pas à la lumière, et qui ne laisse pas de traces.

mêlé d'acide sulfurique étendu la précipite en pourpre, semblable pour la couleur à celui de Cassius. Le mercure en précipite l'argent sous forme de petits cristaux brillants, imitant, par leur disposition, les rameaux et les feuillages d'un arbre : on connaissait autrefois ce précipité d'argent, qui retient un peu de mercure, sous le nom d'*arbre de Diane* (voyez, pour la théorie, les *généralités sur les sels*). Si l'on sépare l'oxyde de la dissolution de l'azotate, à l'aide de la potasse, de la soude ou de l'eau de chaux, et qu'après l'avoir lavé on en mette 10 ou 15 centigrammes dans une petite capsule avec la quantité d'*ammoniaque liquide* suffisante pour en faire une bouillie très-claire, on obtient au bout de quelques heures, lorsque tout le liquide s'est évaporé, une masse solide, qu'il suffit de chauffer, et même de toucher avec un tube de verre ou la barbe d'une plume, pour faire détoner avec la plus grande violence. Cette masse, qui, d'après Gay-Lussac et Sérullas, est composée d'azote et d'argent, $Ag^3Az, 3HO$, et que d'autres chimistes regardent soit comme un amidure d'argent, AgH^2Az, soit comme un composé d'oxyde et d'ammoniaque, AgO,H^3Az, est connue sous le nom d'argent *fulminant ;* elle a été découverte par Berthollet ; sa préparation est accompagnée des plus grands dangers lorsqu'on agit sur quelques centigrammes, et que l'on cherche à les séparer en plusieurs parties. L'*argent fulminant* est solide, gris, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'ammoniaque, et décomposable par l'acide sulfurique étendu, qui laisse dégager un peu d'azote ; mais la majeure partie se trouve transformée en sulfate d'argent et en sulfate d'ammoniaque (Sérullas, *Ann. de chim.*, octobre 1829).

Soumis à l'action du calorique, l'azotate d'argent cristallisé se boursoufle, perd une petite quantité d'eau qui était logée mécaniquement entre les lames des cristaux, fond, et constitue la *pierre infernale,* que l'on coule dans des moules cylindriques : elle est parfaitement blanche si on l'a coulée dans un tube de verre ; elle est, au contraire, grisâtre et même noire, si le moule dont on s'est servi est en fer ou en cuivre : cette couleur est due à une portion d'argent très-divisé, séparé de l'azotate par le métal de la lingotière et à une petite quantité de charbon mis à nu par la décomposition du suif avec lequel on graisse la lingotière dans laquelle on coule le sel. Si on chauffe l'azotate d'argent desséché jusqu'au rouge, il se transforme d'abord en *partie* en azotite, puis se décompose ; l'argent est mis à nu, et il se dégage du gaz bioxyde d'azote et du gaz oxygène. L'azotate d'argent solide, mêlé avec du phosphore, produit une détonation violente lorsqu'il est fortement frappé avec un marteau ; on observe des phénomènes analogues, en substituant le soufre au phospore.

Préparation. On fait chauffer légèrement de l'argent *pur* en grenaille, avec de l'acide azotique pur étendu de son poids d'eau distillée (quatrième procédé, p. 317) ; on évapore la dissolution pour la faire cristalliser. — *Pierre infernale.* On fait fondre l'azotate d'argent à une douce chaleur dans un creuset d'argent ; lorsqu'il est fondu, on le coule dans une lingotière de fer ou de cuivre, que l'on enduit d'un peu de suif : le sel, qui était parfaitement blanc, se colore (voyez p. 632). Si on ne le chauffe pas assez pour le dessécher complétement, il n'est pas aussi caustique qu'il doit être ; si on le chauffe trop, il est décomposé, et au lieu de pierre infernale, on obtient de l'*argent*.

Si l'on prépare l'azotate d'argent avec de l'argent de monnaie qui contient du cuivre, il faut, après avoir dissous les deux métaux dans de l'acide azotique, précipiter l'argent à l'état de chlorure par l'acide chlorhydrique, et réduire le chlorure par le carbonate de soude dans un creuset (voy. p. 622).

L'azotate d'argent est souvent employé comme réactif pour découvrir l'acide chlorhydrique et les chlorures, pour argenter les glaces, et quelquefois aussi pour marquer le linge; on encolle avec un peu d'empois rendu alcalin par du carbonate de soude la partie du linge que l'on veut marquer, puis on écrit avec une dissolution d'azotate d'argent épaissie par un peu de gomme ; bientôt les caractères apparaissent, surtout sous l'influence de la lumière. On s'en sert en médecine dans certaines maladies nerveuses convulsives, l'angine de poitrine, etc. ; il paraît avoir été utile dans l'épilepsie, la danse de Saint-Guy, les névralgies faciales rebelles, etc. On l'a également administré comme diurétique, et à l'extérieur comme astringent sous forme de collyre. On en donne 5 à 10 centigrammes, associé à quelques extraits narcotiques. Administré à forte dose, il détermine l'inflammation des tissus du canal digestif, les symptômes de l'empoisonnement par les corrosifs, et la mort (voy. ma *Médecine légale,* t. III, 4e édit.). La pierre infernale est employée pour détruire les cicatrices, pour ronger les chairs fongueuses, etc. ; c'est un caustique d'autant plus précieux, qu'il borne en général ses effets aux parties qu'il touche.

DES MÉTAUX DE LA SEPTIÈME CLASSE.

Ces métaux, au nombre de trois, savoir : l'or, le platine et le palladium, ne peuvent opérer la décomposition de l'eau, ni absorber l'oxygène de l'air à aucune température. Leurs oxydes sont facilement réductibles par le feu. Les acides sulfurique et azotique n'ont pas d'action sur l'or et le platine ; l'eau régale peut, au contraire, les dissoudre.

DE L'OR. Au. Équivalent = 1227,8 (1).

On ne trouve l'or qu'à l'état natif, ou combiné avec un peu d'argent, de cuivre, de fer, de tellure, etc., mais surtout avec l'argent ; il existe en Transylvanie, en Sibérie, à Kordovan en Afrique, près du Sénégal, vis-à-vis Madagascar, mais principalement au Pérou, au Mexique, au Brésil, en Californie, en Espagne près Grenade, etc. M. Kokcharoff a trouvé dans la partie méridionale de l'Oural une pépite d'or du poids de 36 kil. 017 (*Ann. de chim.*, février 1843). Il est sous forme de grains, de filaments ou de cristaux, et ne se trouve guère que dans les terrains primitifs, intermédiaires et d'alluvion. Les différents échantillons d'or de la Californie sont d'une dimension très-inégale ; ils sont sous forme d'une poudre fine ou de morceaux de la grosseur d'une noix, dont quelques-uns pèsent de 60 à 100 grammes ; cependant la plus grande partie des échantillons que M. Hofmann a eu occasion d'examiner étaient en paillettes irrégulières, de la grosseur d'une tête d'épingle, et toujours mélangées d'une quantité plus ou moins grande de poussière de fer, que l'on peut enlever à l'aide d'un aimant. Elles étaient composées d'or, 89,61 ; d'argent, 10,06 ; de fer et de cuivre, 0,34. L'or de la Californie est donc un alliage presque pur, de $9/_{10}$ environ d'or, et de $1/_{10}$ d'argent. (*Journal de pharmacie*, janvier 1850.)

L'or est presque aussi mou que le plomb, d'une couleur jaune très-brillante, un peu rougeâtre ; en feuilles minces, il est transparent et laisse passer une lumière d'un très-beau vert ; en poudre très-fine, il est d'un jaune violacé. Il est insipide, inodore, extrêmement ductile et malléable ; on le réduit en feuilles si minces, que 30 grammes d'or suffisent pour couvrir un fil d'argent de plus de 200 myriamètres ; sa ténacité est

---

(1) D'autres chimistes le portent à 2450, c'est-à-dire à 96 fois celui de l'hydrogène.

très-grande; son poids spécifique est de 19,258, et devient 19,367 par l'écrouissage.

Soumis à l'action du *calorique*, l'or entre en fusion à une chaleur blanche (1200° environ du thermomètre à air); si on le laisse refroidir lentement, on peut l'obtenir cristallisé en prismes quadrangulaires ou en cubes; il est peu volatil; cependant il se volatilise lorsqu'on le fait fondre au foyer d'un grand miroir ardent, à la flamme du chalumeau de Brook, ou quand on l'expose en feuilles très-minces à l'action d'une forte batterie électrique ou d'une pile très-énergique. Le gaz *oxygène*, l'*air*, l'*hydrogène*, le *bore*, le *carbone* et l'*azote*, sont sans action sur lui. Il en est de même du *soufre*, avec lequel on peut cependant le combiner en deux proportions : en décomposant le sesquichlorure d'or à froid par l'acide sulfhydrique, on obtient un sulfure jaune brun, Au^2S^3; si le sesquichlorure est bouillant, il se forme un sulfure brun foncé, Au^2S. Le *phosphore* s'unit à l'or à l'aide de la chaleur, et donne un phosphure brillant, jaune, fragile. L'*iode* n'agit point sensiblement sur lui; toutefois il existe deux iodures d'or. Le *protiodure*, Au^2I, est jaune-citron, incristallisable, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; décomposable à 120° c. : on l'obtient en décomposant un excès de chlorure d'or par de l'iodure de potassium (Fordos). Le sesquiiodure d'or, Au^2I^3, n'a pas encore été isolé.

Le *chlore* dissous dans l'eau dissout ce métal et forme un chlorure, pourvu que l'or soit assez divisé. Il existe deux chlorures d'or : le *protochlorure*, Au^2Cl, obtenu en chauffant le sesquichlorure à 200° environ, est jaune pâle, insoluble dans l'eau, décomposable par la chaleur et la lumière, en or et en chlore, et par l'eau chaude en or et en sesquichlorure; le *sesquichlorure*, Au^2Cl^3, d'un rouge brun foncé, fusible, décomposable à environ 200° en protochlorure et en or, est déliquescent, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther (sa dissolution éthérée était anciennement employée sous le nom d'*or potable*; à la longue, elle laisse déposer de l'or métallique); il est d'une saveur acerbe, amère, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il forme un chlorhydrate de chlorure d'or, cristallisable par une évaporation lente dans un air sec; il joue vis-à-vis les chlorures électro-positifs le même rôle que le sublimé corrosif (voy. p. 607). On l'obtient en traitant l'or par l'eau régale et en chauffant jusqu'à siccité.

Aucun des *acides* formés par l'oxygène n'attaque l'or; on a mis à profit le défaut d'action de l'acide sulfurique concentré bouillant sur l'or, pour séparer en grand ce métal de l'argent, qui au contraire se dissout dans l'acide sulfurique bouillant. L'*or* n'est pas attaqué non plus par les

acides *fluorhydrique*, *sulfhydrique* et *chlorhydrique*, ni par les sulfures dissous. L'*eau régale*, préparée avec 8 parties d'acide chlorhydrique à 22 degrés et 2 parties d'acide azotique à 40 degrés, peut dissoudre une partie et neuf dixièmes d'or à l'aide d'une légère chaleur; il se dégage de l'acide hypoazotique, et l'on obtient du sesquichlorure d'or; dans cette expérience, l'or est dissous par le *chlore* (voy. *Action de l'eau régale sur les métaux en général,* p. 275). Les alcalis n'attaquent pas l'or; toutefois, si on le fait chauffer au contact de l'air avec un de ces corps, il absorbe l'oxygène et donne un *aurate* alcalin. Les *monosulfures* n'agissent point sur lui; les *polysulfures* le transforment en sulfures par la voie sèche et humide.

L'or peut s'allier avec un très-grand nombre de métaux.

1° *Alliage de 9 parties d'or et de 1 partie de cuivre.* Il est employé à faire la monnaie d'or, composée de 900 d'or et de 100 de cuivre; la loi accorde une tolérance de 2 millièmes soit au-dessus, soit au-dessous de ce titre moyen. Les bijoux d'or ont trois titres, savoir : 750, 840 et 920 millièmes d'or; le reste est du cuivre; la tolérance est de 3 millièmes au-dessous pour le titre de 750; les alliages des deux autres titres sont peu employés. Les instruments et ustensiles d'or sont aussi formés par ces deux métaux, mais dans d'autres proportions. Ces divers alliages contiennent en outre un peu d'argent qui se trouve naturellement combiné avec l'or; il suit de là que, pour en faire l'*essai,* il faut déterminer la quantité de cuivre qui entre dans leur composition au moyen du plomb, et celle d'argent et d'or par la coupellation (voy. article *Argent,* p. 624), puis traiter le bouton de retour par l'acide azotique, qui dissout l'argent sans attaquer l'or; la différence de poids avant et après l'opération en indique la quantité; seulement il pourrait arriver que la quantité d'argent fût insuffisante pour pouvoir être séparée convenablement, il faudrait alors en ajouter une proportion déterminée à l'avance par la balance; ce métal, en s'unissant à l'argent contenu dans l'alliage, empêcherait la perte, laquelle, sans cela, serait inévitable. Une monnaie dont le titre moyen est de $^{900}/_{1000}$ exige, pour être passée à la coupelle, 10 parties de plomb. En opérant sur 0 gr. 500, comme on le fait habituellement, il faudra coupeller l'alliage avec 1 gr. 350 d'argent et 5 gr. de plomb.

2° *Alliage de 11 parties d'or et de 1 partie de plomb.* Il est d'un jaune pâle, aussi fragile que le verre, plus dur et plus fusible que l'or. Il paraît qu'il suffit d'allier avec l'or $^{1}/_{1920}$ de son poids de plomb pour le rendre cassant; il en est de même de l'*antimoine.*

3° *Amalgame d'or fait avec 1 partie d'or et 8 parties de mercure.* Il est

mou, soluble dans le mercure. On emploie un amalgame composé de 33 parties de mercure et de 67 d'or pour dorer l'argent, le cuivre, etc. (voy. *Dorure,* p. 661).

4° *Alliage d'or et d'argent.* On le trouve dans la nature; il est solide, blanc ou vert, suivant les proportions d'argent ou d'or; il est plus fusible que ce métal. L'*or vert* est formé de 70 parties d'or et de 30 parties d'argent.

Dans le commerce, pour savoir si un alliage contient de l'or, on se contente de frotter la pièce sur un morceau de cornéenne lydienne, appelée pierre de touche, jusqu'à ce que l'on ait produit une trace suffisamment prononcée; alors on passe sur cette couche un liquide composé de 25 parties d'eau et de 38 d'acide azotique à 1,34 de densité, et de 2 d'acide chlorhydrique à 1,17 : si la trace persiste sans altération, on en conclut que le métal est de l'or, puisqu'il n'est pas attaqué par ces acides; si, au contraire, elle diminue d'intensité ou qu'elle disparaisse tout à fait, il est évident que l'or était allié ou que le métal est tout autre que de l'or.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'eau régale, qui le dissout et donne un chlorhydrate de chlorure facilement reconnaissable (voy. p. 640).

On emploie l'or pour dorer le verre ou la porcelaine, pour colorer les verres en rose, pour faire le pourpre de Cassius. Lorsqu'il est très-divisé et préparé au moyen du sulfate de protoxyde de fer, il est administré à l'intérieur, comme le chlorhydrate de chlorure d'or (voy. p. 640), quoiqu'il soit beaucoup moins actif. On s'en sert à l'extérieur pour exciter les ulcérations vénériennes du voile du palais.

Extraction. — Exploitation de l'or mêlé avec du sable ou avec une gangue. Lorsque la mine est réduite en poudre, on la lave sur des planches inclinées : l'or, beaucoup plus pesant, reste, tandis que les parties terreuses sont entraînées; on l'amalgame avec du mercure pour le séparer d'un peu de sable, et on distille l'amalgame pour en volatiliser le mercure.

Exploitation des sulfures aurifères. 1° On les grille suffisamment pour en séparer le soufre, et on les fait fondre avec du plomb d'œuvre, puis on soumet l'alliage à la coupellation; cependant l'or que l'on obtient peut contenir du fer, de l'étain et de l'argent; on en sépare le fer et l'étain en le faisant fondre avec du nitre, qui oxyde ces deux métaux sans altérer l'or ni l'argent; je dirai tout à l'heure comment on le prive de ce dernier métal.

2° *Procédé d'amalgamation.* Si le sulfure est riche en or, on le traite

directement par le mercure, et on distille l'amalgame; s'il n'en renferme que très-peu, on est obligé de le griller avant de l'amalgamer avec le mercure.

Si l'or obtenu par l'un ou par l'autre de ces procédés contient de l'argent, on doit l'en priver; supposons qu'il en renferme 3 parties sur 4: on le fait bouillir pendant demi-heure avec un poids égal au sien d'acide azotique à 25 degrés; on décante et on traite le résidu par une égale quantité du même acide; il se forme de l'azotate d'argent soluble, tandis que l'or n'est pas attaqué; mais, comme tout l'argent peut ne pas avoir été dissous, on fait encore bouillir l'or avec le double de son poids d'acide sulfurique concentré, qui enlève les dernières portions d'argent; ensuite on précipite l'argent de l'azotate et du sulfate, en chauffant ces sels avec des lames de cuivre, et en ayant la précaution de décomposer le sulfate acide dans des vases de plomb; l'azotate peut être chauffé dans des vases de bois. Si l'or ne contient pas les $^3/_4$ de son poids d'argent, on est obligé, avant de le traiter par l'acide azotique, de le fondre avec une assez grande quantité d'argent pour que les proportions du mélange soient dans ce rapport: sans cela, l'argent ne serait pas entièrement dissous.

Pour obtenir l'or *pur,* on réduit le chlorure d'or par le protochlorure d'antimoine à l'aide de la chaleur (Levol, *Journ. de pharm.,* janv. 1844).

DES OXYDES D'OR.

Il existe deux oxydes d'or.

Le *protoxyde,* Au^2O, est pulvérulent, d'un violet si foncé à l'état d'hydrate, qu'il semble noir; desséché, il offre la couleur bleue violette du pourpre de Cassius. Il ne se décompose qu'à 250°, en donnant de l'oxygène et de l'or. La lumière directe est sans action sur lui. L'acide chlorhydrique le transforme en or métallique et en sesquichlorure d'or soluble. Les acides sulfurique, azotique et acétique, ne se combinent pas avec lui. La potasse et la soude ne le dissolvent qu'à l'état naissant. L'ammoniaque fournit avec lui un composé violet et fulminant.

Préparation. On évapore à siccité une dissolution de chlorure d'or, et l'on chauffe la masse sur un bain de sable, en agitant continuellement jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte jaune-serin, *sans dépasser la température de* 150°; si l'on verse alors de la potasse caustique sur le mélange, il se sépare un précipité noir violet de protoxyde d'or, et la liqueur se colore fortement en jaune par la dissolution d'une partie de l'oxyde dans l'alcali; on filtre, et l'acide azotique, ajouté de manière à saturer

très-exactement la potasse, précipite le reste de l'oxyde sous forme d'un hydrate gélatineux d'un violet foncé (L. Figuier, *Ann. de chim. et de phys.*, juillet 1844).

Le *sesquioxyde hydraté* (*acide aurique*), Au^2O^3, est un produit de l'art; il est brun, à peine soluble dans l'acide azotique concentré, d'où il peut être entièrement précipité par l'eau, insoluble ou presque insoluble dans l'acide sulfurique, soluble dans l'acide chlorhydrique, avec lequel il forme un sesquichlorure stable, que l'eau ne précipite point; il est décomposable par la lumière en or et en oxygène, ainsi que par la chaleur à 245°; il est susceptible de se combiner avec les alcalis et avec d'autres oxydes métalliques, vis-à-vis desquels il joue en quelque sorte le rôle d'acide pour former des *aurates*, dont les acides, excepté l'acide chlorhydrique, précipitent l'oxyde d'or; desséché dans le vide ou à l'air libre, il contient 24 pour 100 ou 8 équivalents d'eau; il se réduit en partie si on cherche à lui enlever de l'eau à la chaleur du bain-marie. On l'a employé dans les scrofules compliquées de syphilis, à la dose de 5 à 50 milligrammes par jour.

Préparation. On évapore presque jusqu'à siccité le chlorure d'or, et l'on reprend par quelques gouttes d'eau régale le léger dépôt de protochlorure d'or qui reste toujours après l'action de la chaleur; on dissout ce chlorure dans l'eau, et la solution brune qui en résulte est *saturée très-exactement* par du carbonate de soude dissous ou solide, et exempt, autant que possible, de chlorure, pour éviter la formation du chlorure double d'or et de sodium; la liqueur est portée à l'ébullition en maintenant toujours son exacte neutralité; on fait bouillir pendant une demi-heure, ou plutôt jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité par l'action de la chaleur; mais comme la liqueur retient à peu près 14 pour 100 d'or, à l'état de chlorure double d'or et de sodium, après l'avoir filtrée on la saturera par du carbonate de soude, qui produira à chaud la transformation du chlorure double existant dans la liqueur en *aurate* de soude avec dégagement d'acide carbonique; la liqueur verdâtre, saturée par de l'acide sulfurique, laissera précipiter le restant du sesquioxyde, si on la chauffe; si l'acide sulfurique était employé en excès, il se formerait de l'acide chlorhydrique, qui dissoudrait l'oxyde précipité; il est dès lors avantageux de laisser à la liqueur verdâtre une réaction légèrement alcaline (Figuier).

Autres oxydes d'or. — *Oxyde intermédiaire*, Au^2O^2. Son existence est douteuse; il serait le résultat de l'action du protochlorure d'étain sur le sesquichlorure d'or.

Acide peraurique. — M. Figuier pense qu'il existe un acide plus oxygéné que l'acide aurique.

DES SELS D'OR.

On ne connaît réellement que les chlorures d'or, le chlorhydrate de sesquichlorure, et le séléniate. L'azotate et le sulfate préparés avec l'oxyde d'or et les acides azotique et sulfurique concentrés ne contiennent que très-peu d'oxyde en dissolution, et il suffit d'y ajouter de l'eau pour le précipiter en entier.

Chlorhydrate de sesquichlorure d'or (*muriate d'or, sel d'or, chlorure d'or*). — Il cristallise en prismes quadrangulaires aiguillés ou en octaèdres tronqués, d'un jaune foncé, qui se liquéfient en été; il est doué d'une saveur styptique très-astringente et désagréable, et se décompose par le calorique en acide chlorhydrique et en sesquichlorure d'or, à moins qu'on ne chauffe davantage, car alors il fournit en outre du chlore et du protochlorure d'or; et si la température est encore plus élevée, on finit par n'obtenir que du chlore et de l'or spongieux et mat. Il attire fortement l'humidité de l'air, et se dissout très-bien dans l'eau; le *solutum*, d'une couleur jaune plus ou moins foncée, suivant son degré de concentration, rougit l'*infusum* de tournesol et colore l'épiderme de presque toutes les substances végétales et animales en pourpre foncé: cette couleur est indélébile. Il peut être décomposé, ainsi que le *sesquichlorure d'or*, Au^2Cl^3, par un très-grand nombre de corps simples ou composés, avides d'oxygène, qui s'emparent de l'oxygène de l'eau, tandis que l'hydrogène s'unit au chlore, et il se précipite de l'or.

1° Si l'on met un cylindre de phosphore dans ce *solutum* étendu, et qu'on renouvelle celui-ci à mesure qu'il se décolore, on pourra, au bout de quelque temps, en mettant le cylindre dans l'eau bouillante, fondre le phosphore qui était en excès, et obtenir un canon d'or pourpre susceptible d'être bruni. 2° Le sulfate de protoxyde de fer, versé dans cette dissolution, la précipite tout à coup en brun, et on voit paraître à la surface du liquide des pellicules d'or excessivement minces; le précipité formé par l'or métallique en prend tout l'éclat par le frottement, le sel de fer passe à l'état de sulfate de sesquioxyde. 3° L'éther et les huiles volatiles (substances avides d'oxygène) commencent par s'unir avec cette dissolution; mais, au bout de quelque temps, l'or se précipite en lames, en écailles ou en feuillets brillants. 4° L'azotate de protoxyde de mercure précipite le chlorure d'or en bleu gris; le précipité est

formé de bioxyde de mercure et de protoxyde d'or. 5° Le gaz hydrogène et les acides phosphoreux et hypophosphoreux, tels qu'ils sont obtenus dans les laboratoires, le décomposent également. 6° L'étain fournit le réactif le plus sensible pour reconnaître les plus petites quantités d'or : une dissolution de ce métal, assez étendue pour que le sulfate de protoxyde de fer n'indique pas sa présence, donne, par une lame d'étain, avec l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, une nuance rose, et détermine, au bout de quelques heures, un précipité de pourpre de Cassius (stannate de protoxyde d'or).

Les *alcalis* (potasse, soude, baryte, strontiane, et chaux), versés en petite quantité dans le chlorhydrate de sesquichlorure d'or peu acide, en précipitent un sous-chlorure jaune, tandis qu'ils en séparent de l'oxyde brun si on les emploie en excès et que l'on chauffe la liqueur. Si le chlorhydrate est très-acide, il se forme des sels doubles solubles, et il n'y a point de précipité (1); cependant, suivant M. Figuier, la potasse précipite cette dissolution à froid au bout d'un certain temps, même lorsqu'elle est très-acide. L'acide *sulfhydrique* et les sulfures y font naître un dépôt chocolat foncé, qui est du sulfure d'or. Le *cyanure jaune de potassium et de fer* ne le précipite point; toutefois la liqueur verdit et laisse déposer, au bout d'un certain temps, du bleu de Prusse provenant du cyanure. L'acide *oxalique* à chaud réduit l'or instantanément sous forme d'une poudre noire, et il se dégage de l'acide carbonique. L'*ammoniaque* en sépare des flocons jaunes rougeâtres lorsqu'on l'emploie en petite quantité; un excès d'ammoniaque change cette couleur en jaune-serin : les flocons ainsi obtenus, lavés et séchés à une douce chaleur, constituent l'*or fulminant*, qui est solide, jaune, insipide, inodore, décomposable par la chaleur, par les rayons lumineux concentrés, ou par un frottement subit et vif; cette décomposition est accompagnée d'une forte détonation. Suivant M. Dumas, l'or fulminant pourrait être représenté par les deux formules suivantes, 1° $2H^3Az$, Au^2O^3, HO ; 2° H^3Az, Au^2Az, $4HO$. Proust, Berthollet, et M. L. Figuier, le considèrent, au contraire, comme un composé de sesquioxyde d'or et d'ammoniaque (sous-aurate d'ammoniaque) $= Au^2O^3, 2H^3Az, HO$.

On emploie ce sel dans les arts pour préparer le pourpre de Cassius et l'or métallique très-divisé.

---

(1) Pelletier n'admettait point l'existence des sels doubles dont je parle ; il les considérait comme de simples mélanges.

Préparation. Pour obtenir le sel d'or *jaune*, on chauffe dans une capsule de porcelaine, au bain-marie saturé de sel marin, 1 partie d'or pur avec 2 parties d'eau régale composée de 3 parties d'acide chlorhydrique, de 1 partie d'acide azotique, et de 1 partie d'eau distillée. Si l'on veut avoir le chlorure d'or rouge, on emploie de l'eau régale ne contenant que 2 parties d'acide chlorhydrique (*Journal de pharmacie*, mai 1844).

Du pourpre de Cassius (*stannate de protoxyde d'or*), $3StO^2$, Au^2O, $4HO$. — Le pourpre de Cassius, si souvent employé dans la peinture et dans la coloration des porcelaines et des verres, est un stannate de protoxyde d'or.

Préparation. On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'eau régale faite avec 4 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique; on évapore presque jusqu'à siccité; on dissout le produit dans l'eau, on filtre, on étend le liquide de manière à avoir $^3/_4$ de litre; on place alors quelques fragments de grenaille d'étain dans la liqueur, qui se trouble bientôt et devient bleuâtre en quelques minutes; on voit sa teinte se foncer peu à peu, et au bout d'un quart d'heure elle a pris une couleur pourpre admirable; le précipité s'est déposé, et il n'y a plus qu'à le recueillir sur un filtre; si le précipité ne se déposait pas, il suffirait de chauffer légèrement le liquide et d'y ajouter un peu de sel marin (Figuier, *loc. cit.*). Il est inutile de dire que c'est l'oxygène de l'eau qui oxyde les deux métaux, pendant que l'hydrogène de ce liquide se combine avec le chlore du chlorure d'or.

Les préparations d'or, employées autrefois par plusieurs praticiens, étaient bannies depuis longtemps, lorsque Chrestien proposa de les introduire de nouveau dans la pratique de la médecine. L'or métallique, le pourpre de Cassius, le chlorhydrate de sesquichlorure et de sodium, et l'oxyde d'or, ont été administrés comme antisyphilitiques et antiscrofuleux, et paraissent avoir réussi dans quelques circonstances où les préparations mercurielles avaient échoué; on les emploie ordinairement en frictions sur la langue, savoir: l'or métallique à des doses croissantes de 1 à 20 centigrammes par jour; le sesquioxyde d'or et le pourpre de Cassius de 5 à 50 milligrammes, et le sel double d'or et de sodium de 2 à 16 milligrammes: on associe ce dernier à quelque poudre végétale inerte. Administrés à plus forte dose et de la même manière, ils excitent puissamment le système artériel et donnent lieu à des accidents fâcheux. (On peut consulter avec fruit l'ouvrage du docteur Legrand, intitulé *de l'Or et de son emploi en médecine;* Paris, 1 vol.)

DAGUERRÉOTYPE.

C'est sur la propriété que possèdent les composés d'argent d'être modifiés sous l'influence de la lumière, qu'est fondé le daguerréotype; en effet, le procédé consiste à prendre une feuille d'argent plaqué dont le poids ne doit pas dépasser celui d'une forte carte; on la polit au moyen de tripoli très-pur et de rouge d'Angleterre que l'on étend simultanément, à l'aide d'un tampon de coton imprégné d'acide azotique dissous dans seize fois son volume d'eau. Lorsque la plaque est parfaitement brunie, on l'expose à l'action de la vapeur d'iode à froid, jusqu'à ce qu'elle ait acquis une teinte jaune d'or et qu'il se soit formé de l'iodure d'argent; si on la laissait plus longtemps, elle deviendrait violette et ne serait plus aussi sensible à l'action de la lumière; on la place alors pendant quelques instants au-dessus de la vapeur du brome, obtenue à l'aide d'une dissolution très-étendue de brome dans l'eau; le brome est une substance *accélératrice* qui va se condenser sur la couche d'iodure d'argent, en donnant naissance à une petite quantité de bromure d'argent, et en exaltant ainsi la sensibilité de la couche à la lumière; on sait qu'une plaque ainsi préparée acquiert une sensibilité telle, que la durée de l'exposition dans la chambre obscure est réduite à $1/60$ de ce qu'elle serait si l'on n'avait pas fait usage de brome. On introduit alors la plaque ainsi préparée dans la chambre noire, de telle sorte qu'elle se trouve exactement dans le même plan que la glace dépolie qui y avait été glissée quelques minutes auparavant. Il n'y a pas de guide certain qui puisse déterminer le temps pendant lequel la plaque doit rester ainsi exposée aux rayons lumineux; ce temps varie suivant la teinte plus ou moins foncée de la couche d'iodure et de bromure d'argent, la clarté de l'objet à daguerréotyper, etc.; lorsqu'on pense que l'épreuve doit être terminée, on la retire de la chambre noire, en évitant avec soin de la laisser en contact avec la lumière; à cette époque, l'épreuve est dessinée sur la plaque, mais elle n'est pas encore visible; pour qu'elle le devienne, il faut l'exposer à la vapeur mercurielle dans un appareil particulier. Chaque portion de l'iodure et du bromure d'argent qui a été en contact avec la lumière a été altérée, et permet au mercure de se déposer à la surface de l'argent sous forme de globules microscopiques (c'est de cette manière que sont constitués les blancs); chaque portion d'iodure et de bromure d'argent, au contraire, qui est restée dans l'ombre est demeurée intacte; le mercure ne peut donc s'y déposer, et lorsque, par un lavage convenable, on aura dissous l'iodure et le bromure d'argent, il

restera de l'argent parfaitement bruni (c'est ainsi que sont produites les parties noires de l'épreuve). Une dernière phase de l'opération consiste donc à débarrasser la plaque de l'iodure et du bromure d'argent restant, ce qui se fait très-facilement à l'aide d'une dissolution d'hyposulfite de soude, laquelle forme, avec l'iodure et le bromure d'argent, de l'hyposulfite double d'argent et de soude soluble.

Depuis quelques années, M. Fizeau a eu l'heureuse idée de plonger les épreuves daguerriennes dans une solution bouillante de chlorure d'or. On emploie aujourd'hui l'hyposulfite de soude et d'or; de cette façon, les images sont rendues inaltérables et peuvent résister à un frottement même assez énergique; le sel double de soude et d'or laisse déposer de l'or sur toute la surface de l'image préalablement lavée; l'argent qui forme le fond du tableau est comme bruni par le vernis d'or qui le recouvre, tandis que les globules de mercure, qui forment les *clairs*, s'unissent à l'or et augmentent de volume, de solidité et d'*éclat;* les *noirs* deviennent aussi plus obscurs.

On peut également, dans la photographie, se servir, au lieu de plaques métalliques, de *papiers photogéniques.*

DU PLATINE. Pt. **Équivalent** = 1232.

On trouve le platine dans plusieurs parties des Indes occidentales, principalement à Choco, à Barbacoas, à Saint-Domingue, au Brésil, etc.; il en existe une très-petite quantité dans quelques minerais d'Alloué et de Melle, en France. Il est sous forme de petits grains aplatis, contenant, outre le platine, un très-grand nombre de métaux, du soufre, de l'acide silicique, etc.; quelquefois cependant il existe sous forme de masses du poids de 500 ou 750 grammes; on a même trouvé dans l'Oural un morceau de platine du poids de 4 kil. 320. Vauquelin en a retiré de la mine d'argent de Guadalcanal, en Espagne.

Il est solide, très-brillant, d'une couleur presque aussi belle que celle de l'argent (1), très-ductile et très-malléable; il occcupe le troisième

(1) Le platine réduit du protochlorure de platine par une dissolution concentrée de potasse et par l'alcool à chaud est sous forme d'une *poudre noire*, qui se comporte avec le gaz hydrogène comme l'éponge de platine (voy. p. 56); toutefois il agit encore sur ce gaz avec plus d'intensité. M. Liebig explique l'incandescence par la grande condensation qu'ont éprouvée le gaz hydrogène et l'air (*Annales de chimie,* novembre 1829).

rang pour la ductilité et le cinquième pour la malléabilité; il a une ténacité presque égale à celle du fer, à moins qu'il ne retienne un peu d'iridium, car, dans ce dernier cas, un fil de platine de 2 millimètres de diamètre se rompt sous un poids de 125 kilogrammes; sa dureté est peu considérable, excepté quand il contient de l'iridium; son poids spécifique est de 21,53 lorsqu'il n'a pas été forgé, et de 21 s'il a été fondu. Il est moins bon conducteur du calorique que l'argent, le cuivre, etc. Le platine *en éponge* (*mousse de platine*), celui qui provient de la calcination du chlorure de platine ammoniacal est spongieux, terne, d'un gris cendré, et prend de l'éclat par le frottement.

Le platine ne peut être *fondu* qu'au moyen du feu alimenté par le gaz oxygène ou à l'aide du chalumeau de Brook: dans ce dernier cas, il paraît se volatiliser; dans aucune de ces circonstances, il ne s'oxyde, d'où il suit que l'*air* et le gaz *oxygène* sont sans action sur lui; cependant, d'après Doebereiner, le platine très-divisé, étant exposé à la lumière et à l'air, absorbe 200 à 250 fois son volume d'oxygène sans se combiner chimiquement avec lui. A la chaleur blanche, il se ramollit, se laisse forger, et peut se souder sur lui-même comme le fer; cette propriété permet de confectionner des ustensiles de platine et de transformer l'*éponge de platine* en platine malléable. Il n'agit pas directement sur le gaz *hydrogène*, si toutefois l'on en excepte ce qui a été dit à la page 56; on admet cependant l'existence d'un *hydrure* de platine cristallisé en paillettes, qui résulterait de la décomposition de l'eau par un alliage de platine et de potassium. Le *bore* ne s'unit pas directement avec le platine; mais si l'on fait un mélange de charbon, d'acide borique et de platine très-divisé, épaissi par de l'huile grasse, et qu'on le fasse chauffer fortement dans un creuset brasqué, on obtient du *borure* de platine solide, fragile, insipide, inodore et fusible. Si l'on soumet pendant quelques heures à l'action d'un feu très-violent un mélange de *charbon* et de platine, le métal fond et augmente de poids; son aspect est blanc grisâtre; il se lime difficilement et ne pèse plus que 20,5: d'après M. Boussingault, le platine, dans cette expérience, aurait décomposé l'acide silicique contenu dans le charbon pour s'unir au *silicium*, en sorte que la masse fondue serait un alliage de platine et de silicium; quoiqu'il en soit, on obtient un *carbure* de platine en faisant passer sur un fil de ce métal chauffé jusqu'au rouge blanc du gaz oléfiant (voy. p. 249), ou bien en faisant bouillir de l'acide tartrique avec du chlorure de platine, ou en calcinant à une température modérée certains sels organiques à base d'oxyde de platine; ce *carbure* est noir et insoluble dans l'eau; l'eau régale dissout le platine et laisse le carbone. Le *phosphore* s'unit directement au pla-

tine à l'aide de la chaleur, et donne un protophosphure solide, très-dur, d'un blanc d'acier, plus fusible que le platine, et susceptible de se transformer en acide phosphorique et en platine lorsqu'il est chauffé à l'air ou dans le gaz oxygène; cette action explique pourquoi les creusets de platine sont percés par le phosphore en quelques instants. Le *perphosphure* de platine est d'un gris de fer, avec un léger éclat métallique.

Le *soufre* peut s'unir directement, à une chaleur rouge, avec *la mousse* de platine, et non avec le platine forgé; il se forme un *protosulfure*, PtS, gris bleuâtre, indécomposable en vases clos, décomposable par l'air, à chaud, qui le change en acide sulfureux et en platine. — *Bisulfure*, PtS^2. Il est noir, décomposable, en vaisseaux clos, en soufre et en protosulfure, passant à l'état de sulfate de bioxyde lorsqu'on le traite par l'acide azotique. On l'obtient en décomposant le bichlorure de platine par l'acide sulfhydrique. Ces deux sulfures sont solubles dans les sulfures alcalins et dans les alcalis caustiques ou carbonatés; ce fait explique la formation d'un sulfure double de potassium et de platine lorsqu'on fond du foie de soufre dans un creuset de ce même métal.

L'*iode* ne peut pas se combiner directement avec le platine, mais on obtient deux *iodures*, PtI et PtI^2, en faisant agir le proto ou le bichlorure de platine sur l'iodure de potassium dissous, le premier à la température de l'ébullition; ces iodures sont noirs, pulvérulents, et insolubles dans l'eau. Le biiodure se combine facilement à d'autres iodures, et produit des composés doubles cristallisables à proportions déterminées (Lassaigne, 1832).

Le *chlore* peut former deux chlorures avec le platine.

Protochlorure, PtCl. — Il est solide, vert foncé, insoluble dans l'eau, inaltérable à l'air, soluble dans le bichlorure, décomposable à une chaleur rouge et par les alcalis; il est insoluble dans les acides azotique et sulfurique, et soluble dans l'acide chlorhydrique, qui le transforme en bichlorure et en platine. On l'obtient en décomposant le bichlorure à 200°; il se dégage du chlore, et il reste du protochlorure.

Protochlorure ammoniacal (*sel de Magnus*), PtCl, H^3Az. — Il est très-stable, non attaquable par les acides et les alcalis à froid, laissant dégager l'ammoniaque lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec les acides et les alcalis les plus énergiques. Il existe sous deux modifications isomériques : 1° il est *vert*, en aiguilles, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, et dans l'acide chlorhydrique; on l'obtient en faisant passer du gaz acide sulfureux dans une dissolution bouillante de chlorhydrate de bichlorure de platine, préalablement neutralisée par l'ammoniaque; 2° il est *jaune* cristallisé; on l'obtient en faisant

dissoudre le précédent à chaud dans l'azotate ou le sulfate d'ammoniaque.

Sels de Gros.—Ils sont formés d'un acide et d'une base, $PtClO, H^6Az^2$; celle-ci est produite en faisant bouillir avec *une petite quantité* d'acide azotique les sels verts ou jaunes de Magnus.

Azotates de Raewsky. — Lorsqu'on fait bouillir le sel de Magnus *avec un grand excès d'acide azotique,* on obtient deux azotates, l'un, Pt^2ClO^5, $H^{12}Az^4$, $2AzO^5$, en petits prismes aiguillés décomposables par la chaleur, avec déflagration ; l'autre, $Pt^2Cl^2O^4$, $H^{12}Az^4$, $2AzO^5$, reste dans les eaux mères et ne se dépose que difficilement.

Sels de Reiset.— En faisant digérer le sel de Magnus dans un excès d'ammoniaque, en présence de l'eau, on obtient un corps d'un blanc légèrement jaunâtre en prismes volumineux, $PtCl$, H^6Az^2, HO. Ce corps traité par le sulfate d'argent, après avoir été dissous dans l'eau, laisse précipiter tout son chlore et devient PtO, H^6Az^2, SO^3, sel incolore, dont on peut extraire par l'eau de baryte la base PtO, H^6Az^2, HO ; celle-ci est alcaline, en aiguilles cristallines, d'un blanc opaque, d'une saveur caustique, déliquescentes, bleuissant fortement le papier de tournesol rougi, attirant l'acide carbonique de l'air, et déplaçant l'ammoniaque de ses combinaisons salines ; elle est susceptible de former plusieurs sels avec les acides sulfurique, azotique et carbonique, avec les chlorures, les bromures, les iodures, etc. ; si on la chauffe à 110°, elle perd un équivalent d'ammoniaque et un équivalent d'eau, et se trouve transformée en une autre base, PtO, H^3Az, insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque.

Bichlorure de platine, $PtCl^2$. — Il est d'un rouge intense lorsqu'il est solide ou en dissolution concentrée, et jaune s'il est étendu de beaucoup d'eau ; il est déliquescent, très-soluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool ; on peut l'obtenir cristallisé en prismes, en évaporant le *solutum* aqueux ; il peut s'unir à l'acide chlorhydrique et former un *chlorhydrate de bichlorure,* qui constitue la dissolution généralement désignée sous les noms de *muriate,* d'*hydrochlorate,* de *chlorure* ou de *sel de platine* (voy. *Sels de platine*) ; si on le chauffe fortement, il fournit du chlore et du platine en éponge ; il se combine à presque tous les chlorures, et forme des *chloroplatinates.* On l'obtient en dissolvant le platine dans l'eau régale, en évaporant et en desséchant ; mais il est rare qu'en suivant ce procédé, il soit exempt d'acide chlorhydrique ; pour le priver de cet acide, il faut dissoudre le produit de l'évaporation dans une petite quantité d'eau, et y verser de l'acide sulfurique concentré, qui en sépare sur-le-champ du *bichlorure anhydre.*

Bichlorures doubles ou *chloroplatinates*, $PtCl^2$, KCl ; $PtCl^2$, NaCl ; $PtCl^2$, H^3Az, HCl. — Ces bichlorures sont formés de bichlorure de platine et d'un autre chlorure, tels que ceux de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium, etc. ; ceux de potassium et d'ammoniaque sont peu solubles dans l'eau. Les chlorures doubles sont facilement décomposés par le feu ; le chlorure double de platine se transforme alors en platine spongieux si l'autre chlorure est volatil, comme le chlorure d'ammonium (chlorhydrate d'ammoniaque), ou en platine pulvérulent très-divisé, si au contraire il est fixe ; on le débarrasse de ce dernier par des lavages à l'eau chaude.

Dans ces derniers temps, M. Gerhardt a obtenu un bichlorure monoammoniacal, en octaèdres d'un jaune-citron, et plusieurs autres sels ; il est parvenu à retirer de ces sels l'acide platinique (bioxyde cristallisé). «Dans mon opinion, dit-il, mes nouveaux sels, ainsi que les composés de MM. Gros et Raewsky, sont au bioxyde de platine ce que les combinaisons de MM. Reiset et Peyrone sont au protoxyde de ce métal. Tous ces sels contiennent des alcalis particuliers qui représentent de l'ammoniaque dans laquelle une partie de l'hydrogène est remplacée par du platine ; dans ceux de M. Reiset, un équivalent d'hydrogène est remplacé par son équivalent de platine (*platinosum*) ; dans les miens, deux équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par l'équivalent du platine qui est contenu dans les sels platiniques, équivalent qui pèse moitié moins que le *platinosum*, et que je désigne sous le nom de *platinicum* » (voy. *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, numéro du 19 août 1850).

Les *acides simples* n'exercent aucune action sur le platine ; toutefois il est dissous par l'acide azotique, quand il est allié à une quantité suffisante d'or et d'argent. L'*eau régale* le dissout, et se comporte avec lui comme avec l'or, avec cette différence qu'elle agit très-bien sur ce dernier métal lorsqu'elle ne marque que 10 ou 11 degrés à l'aréomètre, tandis qu'elle n'exerce aucune action sur le platine, à moins d'être à 15 ou 16 degrés : sa dissolution est un chlorhydrate de bichlorure. Cent p. d'eau régale formée de 75 p. d'acide chlorhydrique à 15 degrés, et de 25 p. d'acide azotique marquant 35 degrés, peuvent dissoudre 13,2 de platine.

Le platine peut s'allier avec presque tous les métaux et avec l'acier. Uni avec dix fois son poids d'*arsenic*, il donne un produit blanchâtre, très-fragile, fusible un peu au-dessus de la chaleur rouge ; chauffé avec le contact de l'air, cet alliage se décompose, l'arsenic se volatilise à l'état d'acide arsénieux, et le platine reste. Jeannety mit cette propriété à profit pour extraire le platine de sa mine ; mais le métal ainsi obtenu

n'est jamais complétement débarrassé des matières étrangères. Chauffé fortement avec l'*or,* le platine donne un alliage plus fusible que lui, sans action sur l'air ou sur le gaz oxygène, et attaquable par l'acide azotique, phénomène d'autant plus extraordinaire qu'aucun des deux métaux n'a d'action sur cet acide; cet alliage est encore remarquable en ce qu'il a la même couleur que le platine, lors même qu'il est composé d'une partie de ce métal et de 11 parties d'or.

La potasse, la lithine, et même la soude, ainsi que l'azotate de potasse, fondus dans un creuset de platine, l'attaquent, et il se forme une poudre noire qui, mise en contact avec l'acide chlorhydrique, se transforme sur-le-champ en bichlorure de platine et de potassium ou de sodium. La facilité avec laquelle ces substances, le phosphore et le foie de soufre, agissent sur ce métal, diminue singulièrement les avantages que l'on avait cru d'abord retirer des creusets de platine, pour les opérations chimiques.

Caractères distinctifs. 1° Ses propriétés physiques; 2° son action sur l'eau régale, qui le dissout et donne un chlorhydrate de chlorure facile à reconnaître (voy. p. 653).

Le platine est employé pour préparer des cornues, des creusets, des capsules, et divers ustensiles de chimie : il serait à souhaiter qu'on pût l'obtenir avec assez d'économie pour que son usage devînt plus général, car il est le moins fusible et le moins altérable de tous les métaux connus; on s'en sert pour faire des chaudières avec lesquelles on concentre l'acide sulfurique en grand; on est même parvenu à souder deux bouts de platine sans addition d'aucun autre métal, ce qui peut devenir d'une très-grande utilité pour réparer les vases de ce métal qui ont été perforés.

Extraction. La mine de platine renferme du *platine,* du *rhodium,* du *palladium,* du cuivre, du plomb, du mercure, du fer, du soufre, de l'*osmium,* de l'*iridium,* du chrome, du titane, de l'alumine et du sable. On la traite en vases clos par cinq ou six fois son poids d'un mélange fait avec 3 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique (eau régale); on obtient une dissolution brune jaunâtre, que l'on décante; on fait bouillir à plusieurs reprises avec une nouvelle quantité d'eau régale, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action : dans cette expérience, le soufre est acidifié, tous les métaux sont oxydés, excepté une grande partie de l'iridium et de l'osmium; plusieurs de ces oxydes sont dissous; il reste au fond de la cornue une poudre. La dissolution *A* renferme des sels de platine, de rhodium, de palladium, de cuivre, de plomb, de mercure, de fer, d'un peu d'iridium et d'osmium; elle con-

tient en outre de l'acide sulfurique. Le résidu noir pulvérulent *B* est formé d'iridium, d'osmium, de sable, d'un peu d'alumine, d'oxyde de fer, d'oxyde de chrome et d'oxyde de titane; ces trois derniers sont unis entre eux et ne se dissolvent pas dans l'eau régale. Enfin le liquide *C* condensé dans le récipient renferme, d'après les expériences de Laugier, beaucoup d'acide et une certaine quantité d'*osmium* oxydé.

On mélange 100 grammes du résidu *B* avec 300 grammes d'azotate de potasse; on introduit ces deux corps dans un grand creuset, et on les chauffe pendant une heure à une température rouge dans un fourneau à vent. Après cette calcination, la masse est coulée sur une plaque métallique; cette opération doit être faite à l'air, et il est même indispensable de se couvrir le visage, car, sans cette précaution, les vapeurs d'acide osmique agiraient vivement sur la peau; pendant cette calcination, on perd une certaine quantité d'acide osmique. La masse décantée, qui contient l'*osmiate* et l'*iridiate* de potasse, est traitée dans une cornue par l'acide azotique, qui dégage l'acide *osmique*, que l'on condense dans une dissolution concentrée de potasse. Le résidu de cette distillation est traité d'abord par l'eau, qui enlève le nitre, puis par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'*oxyde d'iridium*. On obtient donc ainsi l'osmium à l'état d'*osmiate de potasse*, et l'iridium à l'état de *chlorure soluble*. Pour retirer l'osmium de cet osmiate, on le transforme en *osmite*, sel rouge, cristallisant en beaux octaèdres; pour cela on verse une petite quantité d'alcool dans la dissolution d'osmiate de potasse; la liqueur s'échauffe, devient rouge, et il se dépose de l'osmite de potasse; celui-ci, calciné dans un courant d'hydrogène, donne l'*osmium pur*. Pour extraire l'*iridium*, on traite le chlorure d'iridium, précédemment indiqué, par le sel ammoniac; il se forme un précipité d'un rouge brun, provenant de la combinaison de ce sel avec les bichlorures d'iridium et d'osmium; l'osmium n'ayant pas été dégagé à l'état d'acide osmique par l'acide azotique, il doit en rester dans le résidu de la distillation dont il a été parlé plus haut. En traitant le précipité rouge brun par l'acide sulfureux, on déchlorure le sel double d'iridium, et on le rend très-soluble dans l'eau; tandis que le sel double d'osmium n'éprouve aucune réduction. Le sel soluble d'iridium, calciné dans un courant d'hydrogène, donne l'*iridium pur*; celui d'osmium, traité de la même manière, fournit de l'osmium. (Frémy, *Journ. de pharm.*, mars 1844.)

La dissolution *A*, contenant le platine, le palladium, le rhodium et plusieurs autres métaux (p. 649), doit être évaporée et concentrée pour en chasser l'excès d'acide; on l'étend de dix fois son poids d'eau, et l'on y verse un excès de dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammo-

niaque : il se produit sur-le-champ un précipité jaune de chlorhydrate d'ammoniaque et de platine, que l'on lave et que l'on chauffe peu à peu pour en volatiliser le sel ammoniac et le chlore, et l'on obtient le *platine* sous forme d'une masse spongieuse. Il suffit d'allier cette masse avec $1/_8$ d'arsenic et de la chauffer ensuite graduellement jusqu'au rouge blanc, avec le contact de l'air, pour avoir le platine en lingots; l'arsenic que l'on a employé pour rendre le platine fusible passe à l'état d'acide arsénieux et se volatilise.

La dissolution *A*, dont on a séparé le platine, renferme beaucoup de métaux, parmi lesquels se trouvent le *palladium* et le *rhodium*, et même une certaine quantité de *platine*. On y plonge des lames de fer, et l'on obtient un précipité noir composé de fer, de cuivre, de plomb, de mercure, de palladium, d'iridium, de rhodium, d'osmium et de platine : ces cinq derniers métaux paraissent être combinés et oxydés. On traite ce précipité à froid par l'acide azotique, qui dissout du fer, du cuivre, du plomb, du mercure, et un peu de palladium; le résidu est mis en contact avec l'acide chlorhydrique à la température ordinaire, qui dissout beaucoup de fer, du cuivre, un peu de palladium, de platine et de rhodium; on recommence le traitement par l'acide azotique et par l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'action; le résidu contient la majeure partie du rhodium et du palladium, du platine, de l'iridium, du chlorure de mercure, du mercure, du chlorure de cuivre, du fer et du cuivre. On le lave et on le fait dessécher fortement; il se volatilise du mercure, du chlorure de cuivre, du chlorure de mercure, et peut-être un peu d'oxyde d'osmium; on le fait chauffer à deux reprises différentes avec de l'eau régale concentrée, qui en dissout la majeure partie : la portion non dissoute contient beaucoup d'*iridium*.

La liqueur obtenue avec l'eau régale, qui renferme du platine, du rhodium, du palladium, de l'iridium, du fer et du cuivre, est évaporée jusqu'à consistance de sirop, étendue de dix fois son poids d'eau, et précipitée par une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque, afin d'en précipiter du *platine* à l'état de chlorhydrate double; on la filtre et on l'évapore de nouveau presque jusqu'à siccité; on l'étend d'eau, et il se sépare encore une portion du même sel coloré en rouge-grenade par un peu de chlorure d'iridium. Cette liqueur, privée de tout le platine, est rendue acide par un peu d'acide chlorhydrique; alors on la sature par l'ammoniaque, et l'on voit paraître un précipité cristallin, brillant, d'un beau rose, formé par le sous-chlorure de *palladium*, qu'il suffit de laver et de calciner pour en extraire le métal.

La dissolution ainsi précipitée, et qui contient encore le rhodium et les autres métaux dont j'ai parlé, est évaporée jusqu'à ce qu'elle puisse cristalliser par le refroidissement; on égoutte les cristaux et on les traite à plusieurs reprises par l'alcool à 36 degrés, qui dissout les chlorures de fer, de cuivre et de palladium non séparés, et il reste une poudre rouge, qui est du chlorhydrate d'ammoniaque et de rhodium; on la dissout dans une petite quantité d'eau et d'acide chlorhydrique pour la séparer d'un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et de platine qu'elle peut contenir; on fait évaporer la dissolution et on la chauffe jusqu'au rouge pour avoir le *rhodium.*

La liqueur *C* condensée dans le récipient renferme beaucoup d'acide et d'oxyde d'osmium; on sature l'acide par un lait de chaux, et on soumet le mélange à la distillation; l'oxyde d'*osmium* se volatilise (Laugier).

Le procédé dont je viens d'exposer les détails appartient en grande partie à Vauquelin; il en existe un autre de Wollaston, à l'aide duquel on peut aussi se procurer très-bien ces divers métaux, et qui diffère beaucoup du précédent (voy. *Ann. de chim.*; on consultera également avec fruit les mémoires de Berzelius et de Wöhler, insérés dans les *Annales de chimie* de janvier, de février, de mars et d'octobre 1829, et de novembre 1833).

DES OXYDES DE PLATINE.

Protoxyde, PtO. — A l'état d'hydrate, il est noir, peu stable; chauffé, il abandonne son eau et son oxygène; il se dissout dans une dissolution concentrée de potasse et dans plusieurs *oxacides* avec lesquels il forme des dissolutions brunes qui ne sont pas précipitées par le sel ammoniac. L'acide chlorhydrique bouillant le transforme en bichlorure et en platine. On l'obtient en précipitant par la potasse le protochlorure de platine.

Bioxyde, PtO^2. — Il est noir à l'état anhydre, et brun rougeâtre s'il est hydraté; chauffé, il perd facilement son eau, puis son oxygène; il se combine à la fois avec les acides, les alcalis et d'autres oxydes, vis-à-vis desquels il joue en quelque sorte le rôle d'acide. On l'obtient en faisant bouillir du bichlorure de platine avec un excès de potasse; on précipite ensuite par de l'acide acétique le *platinate* de potasse qui s'est formé et qui restait en dissolution.

DES SELS DE PLATINE.

Sels de protoxyde. — Ils sont peu connus. Ils sont d'un vert-olive ou bruns verdâtres, incristallisables, excepté l'oxalate, précipitables en vert par l'ammoniaque, en noir par l'acide sulfhydrique, en brun par les carbonates de potasse et de soude. La potasse ne les précipite que quand leurs dissolutions sont très-étendues. L'iodure de potassium les colore d'abord en rouge, puis les précipite en noir.

Sels de bioxyde. — Ils sont jaunes ou jaunes rougeâtres. Le chlorure de potassium précipite de leurs dissolutions concentrées du bichlorure double de potassium et de platine, $PtCl^2,KCl$, soluble dans beaucoup d'eau, et laisse du chlorure de potassium et du platine lorsqu'on le calcine (voy. p. 426). Le sel ammoniac se comporte de même; le précipité, $PtCl^2,H^3Az,HCl$, soluble dans une grande quantité d'eau, laisse de l'éponge de platine dès qu'on le calcine. La soude et les sels de soude forment avec eux des sels doubles *solubles :* aussi ne remarque-t-on aucun précipité, à moins que les dissolutions ne soient excessivement concentrées. La potasse les précipite en jaune (chlorure double de platine et de potassium) soluble à chaud dans un grand excès de potasse caustique; l'ammoniaque les précipite aussi en jaune (chlorure double de platine et d'ammoniaque soluble dans une grande quantité d'eau et dans un excès d'ammoniaque). L'acide sulfhydrique et les sulfures y font naître un précipité noir de bisulfure de platine. Le phosphore, le zinc, le fer, le cuivre, etc., en séparent le platine. Les sels de protoxyde de fer et le bichlorure d'étain ne les troublent pas. Le protochlorure d'étain leur communique une couleur rouge s'ils sont concentrés, et jaune s'ils sont étendus; dans tous les cas, si les sels sont neutres, il se produit un précipité jaune. Le cyanure jaune de potassium et de fer les colore en jaune verdâtre. L'infusion de noix de galle y occasionne un précipité d'un vert foncé, qui devient plus clair par son exposition à l'air. L'iodure de potassium, étendu de beaucoup d'eau, leur communique une teinte jaune qui se fonce peu à peu, et qui, au bout de dix à quinze minutes, a une couleur rouge vineuse; ce caractère est un des plus sensibles pour reconnaître un sel de bioxyde de platine; au bout d'un certain temps, il se dépose un précipité jaune. Tous les sels de bioxyde de platine sont décomposés à une chaleur blanche et laissent du platine.

Chlorhydrate de bichlorure (composé d'acide chlorhydrique et de *bichlorure,* désigné sous les noms de *sel de platine,* de *muriate,* d'*hydro-*

chlorate et de *chlorure de platine*). Il est le produit de l'art : on peut l'obtenir en cristaux bruns, mais le plus souvent il est sous forme d'un liquide jaune s'il est très-étendu, et brun quand il est concentré; il est rouge s'il contient du chlorure d'iridium ; sa saveur est styptique et désagréable; il rougit le tournesol ; il est déliquescent et très-soluble dans l'eau. Évaporé, il se décompose, fournit du gaz acide chlorhydrique et du bichlorure retenant un peu d'acide ; chauffé plus fortement, il perd le restant de l'acide et une certaine quantité de chlore; enfin, si la chaleur est beaucoup plus forte, il perd tout le chlore, et il ne reste que du platine en éponge. Il partage d'ailleurs toutes les propriétés des sels de bioxyde de platine. Il est souvent employé comme réactif pour distinguer la potasse et les sels de potasse, de la soude et des sels de soude.

Préparation. On l'obtient en dissolvant le platine purifié dans l'eau régale.

Sulfate de bioxyde.—Il est brun foncé et soluble dans l'eau. L'ammoniaque en sépare une poudre d'un brun foncé (*platine fulminant*), insoluble dans l'eau et dans les acides azotique et chlorhydrique, soluble dans l'acide sulfurique, faisant entendre une très-forte *détonation* à 204° c. On obtient ce sulfate en chauffant le sulfure de platine avec l'acide azotique fumant, et en chassant l'excès d'acide azotique.

Azotate.—Il est d'un brun foncé, soluble et très-difficilement cristallisable. On l'obtient par double décomposition en versant du bichlorure de platine dans une dissolution d'azotate d'argent.

DE LA GALVANOPLASTIE.

L'action de l'électricité sur les sels a donné naissance, dans ces derniers temps, à une nouvelle branche d'industrie dont je dois placer ici les détails. La *galvanoplastie* a un double but : appliquer sur une surface quelconque (une médaille en plâtre, par exemple) une couche métallique présentant par elle-même une certaine solidité, et, de plus, non adhérente la plupart du temps à la pièce recouverte ; ou bien recouvrir d'une couche mince d'un métal précieux un métal pauvre, mais de manière à ce que l'adhérence soit parfaite.

La première méthode s'applique plus particulièrement aux métaux pauvres, comme le cuivre et le fer ; la seconde, aux métaux précieux, l'or, le platine et l'argent.

C'est à la première de ces méthodes qu'on a plus particulièrement réservé le nom de *galvanoplastie.*

Reproductions de médailles. Les médailles ou autres objets que l'on veut reproduire peuvent être métalliques ou non, c'est-à-dire bons ou mauvais conducteurs de l'électricité : or, la condition essentielle de la réussite consiste précisément dans la conductibilité de la pièce à reproduire ; il faudra donc tout d'abord donner cette propriété aux objets qui, de leur nature, ne la possèdent pas ; de plus, on comprend facilement que si, une médaille en relief étant donnée, on vient à la recouvrir de cuivre, l'empreinte retirée présentera un creux, ce qui parfois est un grand inconvénient. De là deux opérations préliminaires indispensables : 1° le surmoulage, 2° la métallisation.

Surmoulage. Soit donnée une médaille en relief à reproduire également en relief, une médaille en plâtre, par exemple : on commence par la plonger dans un bain de stéarine (un des acides des graisses), marquant au thermomètre 70° ; cette opération a pour but d'éliminer et de remplacer l'air et l'humidité contenus dans le plâtre. La médaille retirée du bain se dessèche presque instantanément; lorsqu'elle est refroidie, au moyen d'une brosse douce, on l'enduit de plombagine, opération qui a pour objet d'empêcher l'adhérence entre le moule et l'épreuve surmoulée que l'on veut obtenir; on arrive alors au surmoulage; pour cela, on entoure la médaille à reproduire d'une galerie de carton, dans laquelle on coule de la stéarine tiède; celle-ci ne tarde pas à se figer, et à reproduire très-exactement en creux l'objet primitif : c'est donc le moule en stéarine que l'on introduit dans le sel de cuivre; mais la stéarine, pas plus que le plâtre, ne conduit le fluide électrique; il faut donc d'abord procéder à la métallisation.

Métallisation. Plusieurs moyens, tels que l'emploi de la poudre de bronze, de l'azotate d'argent et du chlorure d'or réduits, ont été proposés; mais M. Roseleur préfère, comme plus facilement applicable, celui de la plombagine; il suffit donc de répéter sur l'empreinte ce que l'on a fait sur le moule.

Les choses étant ainsi disposées, au moyen d'un instrument aigu, on creuse une rigole sur l'exergue de la médaille, et dans cette gouttière, préalablement plombaginée, on place un fil de cuivre qui doit servir de conducteur.

Reproduction. On se sert à cet effet d'un courant voltaïque quelconque, mais préférablement de celui que l'on produit à l'aide de l'appareil de Jacobi, membre de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg, qui est parvenu à obtenir, à l'aide d'un courant électrique d'une faible in-

tensité, la reproduction exacte en cuivre cohérent d'objets placés au pôle négatif de la pile, au moyen du dépôt métallique provenant de la décomposition d'un sel cuivreux. Voici le procédé qu'il emploie.

Après avoir préparé une dissolution pure et saturée de sulfate de bioxyde de cuivre, on l'introduit dans un vase cylindrique *BB'* (pl. 6, fig. 5). Un manchon en verre *A*, garni à sa partie inférieure d'une peau de vessie, est destiné à contenir une dissolution peu concentrée de sel marin, ou simplement de l'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide sulfurique. On place ce manchon sur une planchette circulaire *mm'*, percée en son milieu et soutenue par trois pieds également en bois. Un disque de zinc *d* plonge dans l'eau salée ou acidulée; un pareil disque en cuivre *d'*, maintenu dans la dissolution cuivreuse, constitue le pôle négatif de la pile. Ces plaques sont mises en communication à l'aide de deux fils métalliques pouvant se réunir à volonté dans un petit cylindre de cuivre *C*.

L'appareil étant ainsi disposé, on fixe sur la plaque de cuivre la pièce dont on veut avoir la reproduction, en ayant soin préalablement de l'enduire de plombagine à l'aide d'une brosse douce.

Si l'on abandonne cet appareil à lui-même, on trouve au bout d'un temps plus ou moins long, et qui varie selon l'énergie du courant et la concentration de la dissolution, la surface du moule recouverte de cuivre; on doit alors, à l'aide d'un coup de lime donné sur l'un des côtés de la pièce, s'assurer de l'épaisseur de la couche métallique : si elle n'était pas suffisamment épaisse pour être détachée, il faudrait la remettre immédiatement dans la dissolution; dans le cas contraire, on continuerait à limer les bords; on peut ensuite facilement, à l'aide d'une lame de couteau, séparer les deux pièces juxtaposées.

La sensibilité de ce procédé est telle, que non-seulement on est parvenu à reproduire des médailles, des bas-reliefs, etc., mais aussi des épreuves daguerriennes dont l'exactitude ne laisse rien à désirer.

La dissolution de sulfate de cuivre s'affaiblissant peu à peu par l'action galvanique, on place sur la partie saillante de la planchette *mm'* des cristaux de ce sel; de cette manière, on la maintient constamment au même état de saturation.

Ce procédé peut également s'appliquer à la précipitation d'autres métaux, tels que l'or, l'argent, le platine, etc.; c'est ainsi que, par une action analogue, M. Delarive parvint à dorer des pièces de laiton, d'argent, etc., en employant une dissolution de chlorure d'or; mais la difficulté d'avoir un chlorure parfaitement neutre rendait ce procédé d'une exécution incommode et coûteuse.

DE L'ARGENTURE ET DE LA DORURE GALVANIQUES.

Dès l'année 1803, Brugnatelli, professeur de chimie à Pavie, l'élève d'abord et ensuite le collaborateur de Volta, avait remarqué que le courant voltaïque jouit de la propriété de décomposer les oxydes métalliques dissous; dès cette époque, ainsi qu'il l'écrivait à Van Mons, il avait déduit les conséquences pratiques de cette découverte, en l'appliquant à la dorure, à l'argenture, au cuivrage, au platinage et au zincage; en un mot, il avait généralisé sa découverte. Il faisait usage d'*ammoniures métalliqnes*, c'est-à-dire d'oxydes dissous dans l'ammoniaque, liqueurs *essentiellement alcalines*, avec lesquelles il dorait parfaitement des médailles d'argent.

Le 15 juillet 1840, Bœttger publiait, dans le *Journal industriel de Francfort*, un procédé pour argenter le cuivre et le laiton, qui consistait à décomposer par la pile une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal, *véritable liqueur alcaline*, qu'il obtenait en dissolvant 5 grammes d'azotate d'argent pulvérisé dans 60 grammes d'ammoniaque caustique liquide.

Le 29 septembre 1840, MM. Wreight et Elkington prirent un brevet en France pour la *dorure* et l'*argenture* électro-chimiques au moyen des cyanures *alcalins*; ils dissolvaient 1 gramme de cyanure d'or ou d'argent dans 10 grammes de cyanure de potassium et dans 100 grammes d'eau. Quelque temps après, M. de Ruolz substituait le cyanure de potassium et de fer au cyanure blanc. Les cyanures, étant plus *stables* que les liqueurs de Brugnatelli et de Bœttger, sont aussi plus économiques et doivent leur être préférés; le perfectionnement apporté par MM. Wreight et Elkington a été fécond en résultats, sous le point de vue commercial et industriel. Toutefois l'emploi des cyanures n'est pas sans inconvénient pour les ouvriers, surtout pour ceux qui travaillent dans des lieux peu espacés; en effet, lorsqu'on chauffe un bain au *cyanure* en vases clos, et qu'on recueille les émanations dans de l'azotate d'argent, il ne tarde pas à se former un abondant précipité de cyanure d'argent : d'où il suit qu'il se dégage du cyanogène pendant l'opération; de plus, sous l'influence d'un courant voltaïque, la réduction de l'or favorise encore ce dégagement; d'ailleurs le *cyanure de potassium*, sel très-vénéneux, peut être absorbé par les ouvriers, qui plongent continuellement leurs mains dans la liqueur.

Pour éviter cet inconvénient, MM. Roseleur et Lanaux ont proposé un

procédé que je décrirai bientôt, et qui donne les résultats les plus satisfaisants.

Préparation des pièces. Quelle que soit la méthode employée pour argenter ou pour dorer, il faut commencer par décaper les pièces, ce à quoi on parvient en les soumettant à un certain nombre d'opérations que je vais indiquer succinctement.

Recuisson. Les pièces que l'on veut dorer ou argenter sont en général recouvertes à leur surface de substances grasses provenant du laminoir, de la filière ou de l'estampille; on les en débarrasse en les portant dans un feu de braise à une température rouge-brun; mais en même temps que la matière organique a été brûlée, l'oxygène de l'air a transformé la superficie du métal en un mélange de protoxyde et de bioxyde de cuivre qui doit nécessairement être enlevé par des décapages ultérieurs.

Dérochage. On projette les pièces encore chaudes dans un mélange de douze parties d'eau et d'une d'acide sulfurique; les pièces, de noires qu'elles étaient, deviennent d'un rouge d'ocre, ce qui annonce que le bioxyde de cuivre a été transformé en sulfate, sans que le protoxyde ait été attaqué.

Passé à l'eau forte. Les pièces sont ensuite plongées dans de l'acide azotique ordinaire; celui-ci se décompose en acide hypoazotique, qui se dégage sous forme de vapeurs rutilantes, et en oxygène, qui transforme le protoxyde rouge de cuivre en bioxyde noir. Voilà pourquoi cette opération porte le nom de noircissage.

Passé à l'eau forte et à la suie. Les pièces sont ensuite plongées dans de l'acide azotique contenant par kilogramme 10 grammes de sel marin et autant de suie; celle-ci transforme l'acide azotique en acide hypoazotique, qui, réagissant sur l'acide chlorhydrique fourni par le sel marin, forme une petite quantité d'eau régale, laquelle transforme le bioxyde de cuivre en chlorure. Les pièces sortent de ce bain presque complétement débarrassées de corps étrangers.

Passé aux acides composés. Ces acides sont de deux sortes : les uns servent à obtenir un brillant parfait, et se composent d'acide sulfurique, 2 litres; d'acide azotique, 1 litre; de sel marin, 10 grammes; les autres servent à obtenir les surfaces mates, et se préparent en inversant les proportions d'acides sulfurique et azotique. On comprend qu'ici l'acide azotique commence par former de l'azotate de bioxyde de cuivre, lequel entache les pièces par son contact avec elles, mais lequel est subitement décomposé par l'acide sulfurique, et forme un sulfate sans action sur le métal.

Passé à l'azotate de mercure. Les pièces ayant été ainsi décapées, il est bon, avant la dorure, de les plonger dans une dissolution extrêmement étendue d'azotate de mercure; cette opération a pour but de faciliter l'adhérence des métaux hétérogènes.

DE L'ARGENTURE.

On procède à l'*argenture* soit par *immersion*, soit par la *pile électrique*.

Argenture par immersion ou au trempé.

Elkington indiqua d'abord, pour ce mode d'argenture, un bain préparé avec un mélange de sel ammoniac, de chlorure d'argent et de bichlorure de mercure; plus tard il proposa l'emploi du cyanure de potassium comme dissolvant du chlorure d'argent : les résultats qu'il obtint furent loin d'être satisfaisants.

MM. Roseleur et Lanaux préparent leur bain en faisant dissoudre 100 grammes d'un sel d'argent quelconque dans 1 kilogramme de sulfite acide de soude dissous à la faveur de son poids d'eau. Les pièces préalablement décapées sont argentées à froid et sont douées d'un brillant remarquable; il se produit, par la voie de simple échange, un équivalent de sulfite de cuivre pour un équivalent d'argent qui se dépose; bientôt après, l'acide sulfureux s'empare de l'oxygène de l'oxyde d'argent pour former de l'acide sulfurique; il y a donc une nouvelle quantité d'argent mis à nu. Ce mode d'*argenture* ne s'applique qu'à la menue bijouterie, et n'a que peu de durée.

Argenture par la pile.

Il faut autant que possible avoir recours à une pile fonctionnant sans l'aide des acides, la pile dite de *Daniel* est dans ce cas; un élément de cette pile se compose d'une boîte de cuivre dans laquelle on place un sac en toile à voiles qui sert de diaphragme, et dans ce sac entre une plaque de zinc; entre la boîte et le sac de toile, on introduit une dissolution concentrée de sulfate de cuivre, et entre le sac et la lame de zinc, on place une dissolution de sel marin.

Les causes du courant électrique sont nombreuses : 1° le contact de substances hétérogènes, sulfate de cuivre, cuivre, chlorure de sodium et zinc; 2° la décomposition du chlorure de sodium par le zinc; il se forme du chlorure de zinc, et le sodium est mis à nu; 3° la décompo-

sition du sulfate de cuivre à travers la toile par le sodium, pour former du sulfate de soude; 4° l'application du cuivre pur, provenant de ce sulfate sur le cuivre impur.

Dans cette pile, que l'on nomme à *courant constant*, parce qu'elle fonctionne pendant un temps très-long, la plaque de zinc joue le rôle d'élément négatif, et la boîte de cuivre, celui d'élément positif; l'objet à recouvrir est attaché au pôle négatif et porte le nom de *catode*, l'autre réophore porte à son extrémité une feuille d'or ou de platine que l'on désigne sous le nom d'*anode*.

Théorie. Le courant galvanique est principalement déterminé par des affinités purement chimiques et en vertu de l'*endosmose;* en effet, d'un côté du diaphragme, il y a du zinc, du chlore et du sodium, et de l'autre côté, de l'acide sulfurique, de l'oxygène et du cuivre. Le zinc décompose le chlorure de sodium, forme avec lui du chlorure de zinc, tandis que le sodium mis à nu s'empare à travers la vessie de l'oxygène et de l'acide sulfurique du sulfate de cuivre, pour constituer du sulfate de soude; le cuivre métallique réduit vient donc s'appliquer sur l'objet à reproduire.

C'est par des moyens analogues que l'on parvient à recouvrir d'une couche de cuivre résistante certains ustensiles, tels que des capsules, des cornues, des tubes, etc.

Argenture par le procédé d'Elkington.

On prépare le bain en dissolvant 100 grammes d'argent dans l'acide azotique; on précipite la dissolution par du cyanure de potassium; on décante et on redissout le cyanure d'argent précipité dans 500 grammes de cyanure jaune de potassium et de fer calciné; on ajoute la quantité d'eau nécessaire pour former cinq litres, d'où il suit que chaque litre de liqueur renferme 5 grammes d'argent; on opère à froid. On a remplacé depuis quelque temps, avec avantage, le cyanure de potassium par le cyanure de calcium; en effet le cyanure de potassium avait l'inconvénient de donner naissance à du carbonate de potasse, qui présentait une certaine résistance au courant électrique et forçait à augmenter la force de la pile, tandis que le cyanure de calcium produit du carbonate de chaux insoluble, qui n'offre pas le même inconvénient.

Sous l'influence du courant, le cyauure d'argent se décompose en argent qui se dépose au pôle négatif et en cyanogène qui se porte au pôle positif ou à l'*anode*.

Les pièces argentées sont mates au sortir du bain; on leur donne l'éclat

de l'argent en les gratte-bossant et les brunissant; on les plonge ensuite dans du borax dissous, on les expose dans une mouffle à une chaleur rouge-cerise, on les trempe dans une eau aiguisée d'acide sulfurique, et on les fait sécher. D'après M. Barral, cette opération a pour but de réduire un sous-sel qui s'est formé pendant l'argenture, et d'empêcher les pièces de se ternir et de se sulfurer à l'air.

Argenture au sulfite double neutre de soude et d'argent (Roseleur et Lanaux).

On fait dissoudre 20 grammes d'un sel d'argent quelconque dans 100 grammes de sulfite *neutre* de soude, d'ammoniaque ou de magnésie, et dans 100 grammes d'eau; il se produit du sulfite double de soude et d'argent. Sous l'influence du courant, le sel double et l'eau sont décomposés, le sulfite de soude et l'oxygène de l'eau se rendent au pôle positif, et forment du sulfate de soude, tandis que l'hydrogène et l'oxyde d'argent du sulfite d'argent donnent au pôle négatif de l'eau et un *dépôt d'argent métallique*.

L'argenture obtenue par ce procédé présente ordinairement un aspect mat; si on veut l'avoir brillante, on a recours au gratte-bosse.

DE LA DORURE.

On procède à la dorure par trois méthodes différentes: 1° à l'aide d'un amalgame d'or, 2° par la pile, 3° par immersion.

Dorure au mercure.

Ce procédé, le plus anciennement connu, est employé pour dorer l'argent, le cuivre, le bronze et le laiton; on peut également dorer le fer et l'acier, si on les a préalablement recouverts d'une couche de cuivre en les trempant dans une dissolution chaude de sulfate de bioxyde de ce métal. On commence par décaper les pièces (voy. p. 658), puis on les recouvre d'une dissolution d'azotate de mercure en passant sur elles le *gratte-bosse* (pinceau fait avec des fils de cuivre assez fins) trempé dans cette dissolution. Cette opération a pour but d'appliquer sur les pièces une couche de mercure qui s'amalgame; alors on étend, à l'aide du *gratte-bosse*, un amalgame composé de 33 parties de mercure et de

67 parties d'or; lorsqu'on juge que la couche de cet amalgame est assez épaisse, on lave les pièces et on les soumet à l'action du feu, qui volatilise *lentement* le mercure, en laissant l'or sur elles. Si la pièce doit être entièrement brillante, on la polit avec un morceau d'hématite enchâssé dans un manche; on lave ensuite la pièce avec un *gratte-bosse* trempé dans du vinaigre, et on la sèche avec soin. Pendant la dorure au mercure, il se dégage une grande quantité de vapeurs mercurielles dont l'action sur l'économie animale est funeste; aussi les ouvriers éprouvent-ils les accidents les plus graves et peuvent même périr si, à l'aide d'un fourneau d'appel, tel que celui qui a été inventé par d'Arcet, on ne parvient pas à les soustraire aux effets malfaisants de ces vapeurs.

Dorure à la pile.

On se sert d'une pile à courant constant, mais plus intense que celui qui est fourni par la pile de Daniel; on emploie ordinairement la pile de *Bunsen* (pile à charbon); cette pile se compose d'un cylindre en verre dans lequel on introduit de l'acide azotique du commerce; on fait plonger dans cet acide un cylindre creux de charbon animal bien calciné; ce cylindre renferme un diaphragme également cylindrique en kaolin ou en terre poreuse; on met dans ce diaphragme de l'acide sulfurique très-étendu d'eau, et dans cette eau acidulée, on place un dernier cylindre de zinc. Le charbon décompose l'acide azotique, donne de l'acide carbonique et de l'acide hypoazotique; il fournit aussi le fluide positif de la pile et sert à attacher l'*anode;* le zinc, placé dans l'eau acidulée de la terre poreuse, dégage de l'hydrogène et fournit le fluide négatif de la pile; c'est donc à ce pôle que doivent être fixées les pièces à dorer.

Dorure à la pile par le procédé d'Elkington.

On dissout 100 grammes d'or dans l'eau régale; on précipite l'or du sesquichlorure formé à l'aide du cyanure de potassium; on décante et on redissout le précipité dans environ 750 grammes de cyanure de potassium; on étend la liqueur avec de l'eau de manière à en avoir dix litres; on emploie ce bain pour *dorer à froid.* S'il s'agit de dorer des *bronzes,* on opère à la température de 75° c., et le bain doit contenir seize litres d'eau, au lieu de dix. Le dépôt de l'or, pendant l'action de la

pile, est régulier et proportionnel au temps de l'immersion, en supposant l'intensité du courant toujours la même; mais comme celle-ci peut varier, on ne peut évaluer la quantité du métal déposé qu'à l'aide de la balance. Au reste ce procédé permet d'augmenter indéfiniment et à volonté l'épaisseur des couches d'or sur les parties qui exigent une grande solidité, si elles doivent être soumises à un frottement considérable.

Est-il nécessaire de dire que, pendant l'action de la pile, l'or du cyanure d'or se porte au pôle négatif, et le cyanogène au pôle positif ?

Dorure à la pile par le procédé de MM. Roseleur et Lanaux.

Dans ce procédé, on emploie le phosphate et le sulfite de soude. Il est bon de faire remarquer que *ni les phosphates seuls, ni les sulfites seuls, ne donnent aucun résultat, tandis que, réunis, ils constituent un excellent bain à la pile.* Ce bain contient alors du *pyrophosphate de soude* formé par suite de la décomposition qu'éprouve le phosphate.

On prépare ce bain en dissolvant 375 grammes de phosphate de soude dans un litre d'eau; on y ajoute 5 grammes de chlorure d'or, on laisse refroidir, et on y verse une dissolution de 25 grammes de sulfite neutre de soude; si l'on veut obtenir l'*ancienne* dorure ou *dorure rouge,* on opère à froid. Si l'on veut avoir la *dorure jaune,* on opère à chaud. On produit la *dorure verte*, ou l'*or anglais*, en ajoutant à ce bain quelques gouttes d'azotate d'argent.

Théorie. Le chlorure d'or et *une partie* du sulfite de soude sont décomposés; l'oxygène de la soude se porte sur l'or pour former de l'oxyde d'or, lequel se combine avec l'acide sulfureux et donne naissance à du sulfite d'oxyde d'or qui reste dissous; d'un autre côté, le sodium, mis à nu, s'unit au chlore et produit du chlorure de sodium; par l'action de la pile, l'oxyde d'or est décomposé en oxygène et en or; celui-ci *dore* la pièce; quant à l'oxygène de cet oxyde, il se porte *en partie* sur l'acide sulfureux, qu'il fait passer à l'état d'acide sulfurique; l'*autre partie* se combine avec le chlore et donne du *chlorate de soude.* L'acide sulfurique produit enlève au phosphate de soude un équivalent de soude, et le transforme par conséquent en *pyrophosphate*, NaO, HO, PhO^5. Si le bain ne contenait que du sulfite de soude, l'acide sulfurique formé décomposerait ce sel et précipiterait l'or à l'état d'*oxyde,* tandis que, par suite de la présence du phosphate de soude, 2 NaO, PhO^5, HO, l'acide sulfurique se porte, comme je viens de le dire, sur *un des deux* équivalents de la soude, et transforme le phosphate hydraté à deux équivalents

de soude en phosphate monobasique *hydraté*, NaO, PhO^5, HO; de telle sorte que l'on a avant la dorure

$$\underbrace{2\,NaO}_{\text{Soude.}},\ \underbrace{PhO^5}_{\text{Acide phosphorique.}},\ \underbrace{HO}_{\text{Eau.}},\ \underbrace{NaO\ SO^2}_{\text{Sulfite de soude.}},\ \underbrace{Au^2O^3, SO^2}_{\text{Sulfite d'or.}}$$

et après la dorure,

$$\underbrace{NaO}_{\text{Soude.}},\ \underbrace{PhO^5}_{\text{A. phosphorique.}},\ \underbrace{HO}_{\text{Eau.}},\ \underbrace{NaO\ SO^2}_{\text{Sulfite de soude.}},\ \underbrace{NaO\ SO^3}_{\text{Sulfate de soude.}},\ \underbrace{Au^2}_{\text{Or.}}$$

Après ces différents genres de dorure, les pièces doivent être gratte-bossées et séchées dans la sciure de sapin chaude. On opère le gratte-bossage de la dorure avec le gratte-bosse ordinaire, imprégné d'une décoction de racine de réglisse qui adoucit le frottement.

Je ferai remarquer que, dans le bain d'Elkington, *l'acier ne peut être doré sans avoir été préalablement cuivré,* tandis que dans celui de MM. Roseleur et Lanaux, *l'application se fait immédiatement.*

Dorure au trempé par le procédé d'Elkingtou.

On dissout 100 grammes d'or laminé dans une eau régale préparée avec 250 grammes d'acide azotique pur, marquant 36 degrés à l'aréomètre, 250 grammes d'acide chlorhydrique également pur, et autant d'eau distillée; on verse par petites parties, dans cette dissolution de sesquichlorure d'or, Au^2Cl^3, placée dans une capsule de porcelaine, 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse; il se fait une vive effervescence; on introduit la liqueur dans une marmite en fonte dorée intérieurement, et on la fait bouillir pendant deux heures, en ayant soin de remplacer l'eau à mesure qu'il s'en évapore; le *bain* est alors préparé pour la dorure. Les bijoux, avant d'être dorés, doivent avoir subi les opérations de la *recuisson,* du *dérochage*, etc., dont j'ai parlé à la p. 658. Il s'est déposé pendant l'ébullition du bain, et surtout pendant la dorure, un précipité noir dont on se débarrasse par la décantation, s'il est trop abondant; ce précipité est formé, d'après M. Barral, de carbonate de cuivre hydraté, de pourpre de Cassius (stannate de protoxyde d'or), de chlorure de potassium, et de carbonate de chaux; ce dernier sel provient des sels calcaires contenus dans l'eau; quant au pourpre de Cassius, il doit son origine à l'étain, qui entre toujours dans la composition des bijoux que l'on dore.

Voici, d'après M. Barral, ce qui se passe pendant la dorure *au trempé* :

Pour 2 équivalents d'or qui se déposent du sesquichlorure, 2 équivalents de cuivre entrent en dissolution ; ainsi

$$\underset{\text{Sesquichlorure d'or.}}{Au^2\,Cl^3},\ \underset{\text{Cuivre.}}{2\,Cu} = \underset{\text{Or.}}{Au^2},\ \underset{\text{Chlorure de cuivre.}}{2\,CuCl},\ \underset{\text{Chlore.}}{Cl}$$

Un équivalent de chlore du sesquichlorure d'or est donc mis en liberté ; cet équivalent de chlore, se portant sur une partie de la potasse du bicarbonate, donne naissance à du *chlorate* de potasse et à du chlorure de potassium, sels que l'on trouve constamment dans le bain ; il se dégage aussi de l'acide carbonique. La formule suivante représente donc la véritable action du sesquichlorure d'or sur le bicarbonate de potasse :

$$\underset{\text{Sesquichl. d'or.}}{6Au^2Cl^3},\ \underset{\text{Bicarb. de pot.}}{6KO,12CO^2},\ \underset{\text{Cuivre.}}{12\,Cu} = \underset{\text{Chl. de cuiv.}}{12\,CuCl},\ \underset{\text{Chlorure.}}{5\,KCl},\ \underset{\text{Chl. de pot.}}{KO\,ClO^5},\ \underset{\text{Or.}}{6\,Au^2},\ \underset{\text{A. carb.}}{12\,CO^2}$$

Le procédé de dorure au trempé ne s'applique bien qu'aux objets qui sont faits en cuivre laminé. La dorure est moins solide que celle qui a été obtenue par le mercure ; ainsi l'or déposé sur les métaux par la méthode du trempé ne s'élève jamais au delà de 45 milligrammes par décimètre carré, tandis que par la dorure au mercure on peut fixer sur les pièces jusqu'à 260 milligrammes par décimètre carré. La dorure *au trempé* ne coûte que 18 à 20 francs par kilogramme, tandis que par le mercure elle coûtait souvent jusqu'à 120 francs. L'acide *acétique* froid donne naissance à du *vert-de-gris* (sous-acétate de cuivre) lorsqu'il agit sur des bijoux dorés au trempé, tandis qu'il n'attaque pas ceux qui sont dorés au mercure ; c'est que l'objet doré au trempé peut être considéré comme un réseau dans lequel il existe beaucoup d'intervalles *non dorés.*

Dorure au trempé par le procédé de MM. Roseleur et Lanaux.

Pour préparer le bain, on dissout dans 5 litres d'eau 400 grammes d'un *pyrophosphate* soluble ; on ajoute 5 grammes d'or à l'état de chlorure aussi neutre que possible ; à peine ce bain commence-t-il à chauffer qu'on peut l'employer. La quantité de dorure obtenue par ce bain est presque le double de celle que fournit le procédé d'Elkington ; non pas que les pièces contiennent moins d'or, mais parce que le bain au pyrophosphate, avant de servir, n'a pas, comme celui d'Elkington, laissé déposer un *tiers* de son or, et qu'en outre ici on épuise complétement le

bain, tandis qu'Elkington ne peut pousser le sien que jusqu'aux deux tiers.

Mise en couleur. Il arrive souvent dans la pratique que, soit faute d'un décapage suffisant, soit parce que le bain tire à sa fin, les pièces sortent *ternes* et *noirâtres;* on remédie à cet inconvénient en leur faisant subir une préparation ultérieure qu'on nomme *mise en couleur.* Pour cela on dissout dans 1 litre d'eau 500 grammes de sulfate de protoxyde de fer, autant de sulfate de zinc, d'azotate de potasse et d'alun. On plonge dans ce mélange les pièces ternes, on les secoue légèrement pour qu'elles soient seulement humectées, on les chauffe dans une mouffle jusqu'à ce que les sels entrent en fusion, on les plonge ensuite dans une légère eau seconde d'acide sulfurique; elles ont alors repris tout leur éclat. On conçoit que dans ces diverses réactions il s'est formé des acides qui ont attaqué et réduit l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'or qui s'étaient déposés à la surface des bijoux.

Moyen de reconnaître si un objet a été doré au trempé ou au mercure. D'après M. Barral, il suffit de dissoudre les pièces dans de l'acide azotique étendu, qui dissout le cuivre en laissant une pellicule qui conserve la forme de l'objet. Si on a doré au mercure, cette pellicule est toujours noire *sur la partie qui était en contact* avec le cuivre, tandis qu'elle est *brillante* des deux côtés, si la dorure avait eu lieu au trempé; cela tient à ce que, dans le premier cas, le cuivre est recouvert d'un alliage d'or et de cuivre, tandis que dans la dorure au trempé il n'y a qu'une couche d'or appliquée sur le cuivre sous-jacent.

Je dirai en terminant que les procédés d'*argenture* et de *dorure* de MM. Roseleur et Lanaux doivent être préférés à ceux de Wreight et Elkington.

On peut encore dorer sur *verre*, sur *porcelaine*, sur *bois*, sur *plâtre*, etc. On applique l'or sur le *verre* et sur la *porcelaine* à l'aide d'un pinceau, puis on chauffe à un feu de mouffle; l'or pulvérisé avait été préalablement broyé avec du borate de soude et de l'essence de térébenthine. Pour dorer le *bois*, le *plâtre*, la *pierre*, les *statues*, les *grilles*, les *balcons*, etc., on applique l'or en feuilles sur ces différents corps, après les avoir enduits de plusieurs couches d'un mélange d'huile de lin lithargirée, de carbonate de plomb et d'essence de térébenthine, ainsi que d'une couche de mordant préparé avec l'huile de lin siccative et un peu de vernis au copal dur. On emploie le blanc d'œuf comme mordant lorsqu'il s'agit de fixer des feuilles d'or sur le *cuir*, sur la *couverture des livres*, etc.

Anneaux colorés (voy. p. 279).

Du platinage, du cuivrage et du ferrage.

On platine le bronze par *immersion,* à l'aide d'un bain préparé en faisant chauffer du chlorure de platine avec du carbonate de potasse et de soude, et une certaine quantité de chlorure d'or. Quand on veut platiner à l'aide de la *pile,* on agit avec un mélange de chlorure de platine et de cyanure de potassium.

Pour fixer une couche de cuivre sur du fer ou de l'acier, on dissout 1 kilogramme de cyanure de cuivre dans 10 kilogrammes d'eau; on dépose le fer sur des objets en cuivre, de manière à leur donner l'aspect de l'*acier,* en dissolvant l'hydrate de protoxyde de fer dans du chlorhydrate d'ammoniaque, et en plongeant dans la liqueur des petits barreaux de zinc.

DU PALLADIUM. Pd. **Équivalent** = 666,2.

Le palladium, découvert par Wollaston en 1803, se trouve: 1° dans la mine de platine, où il est combiné avec une multitude d'autres métaux; 2° uni à une petite quantité d'iridium, sous forme de petites fibres divergentes, dans les mines de platine du Brésil qui accompagnent l'or natif en grains; 3° dans la poudre d'or du Brésil.

Le palladium est solide, d'une couleur semblable à celle de l'argent, excepté qu'elle est d'un blanc plus mat; il est malléable et ductile; son poids spécifique est de 11,3 quand il a été fondu, et de 11,86 après avoir été laminé. Il ne peut être *fondu* que par un excellent feu de forge, ou par le moyen du gaz oxygène: alors il entre en ébullition, se volatilise, et *paraît* absorber une certaine quantité de gaz oxygène; du moins il se produit des aigrettes lumineuses très-éclatantes, d'après Vauquelin. Il existe un *carbure* de palladium noir, fragile, facilement réductible (voy. *Gaz oléfiant,* p. 249); il suffit de chauffer une lame de palladium dans la flamme d'une lampe à alcool pour obtenir ce carbure sous forme d'une végétation charbonneuse. Le *soufre* peut se combiner directement avec le palladium à l'aide de la chaleur et former un *protosulfure* blanc gris, brillant, fusible. Il existe un seul *iodure* de palladium qui ne peut pas se combiner avec les iodures alcalins (Lassaigne).

On connaît deux *chlorures* de palladium. — *Protochlorure,* Pd Cl. Il est cristallisé, brun foncé; sa poussière est jaune; à l'état anhydre, il est noir; sa dissolution aqueuse est rouge; évaporée elle donne des cristaux

d'un rouge foncé, qui, étant chauffés, fournissent de l'acide chlorhydrique, parce que l'eau est décomposée, et une poudre d'un jaune foncé, qui est probablement un oxychlorure; celui-ci, chauffé plus fortement, laisse du palladium. Il possède, comme celui de platine, la propriété de former des chlorures doubles avec les chlorures des métaux alcalins, lesquels jouissent de propriétés à peu près analogues. On l'obtient en traitant le métal par l'eau régale. Le *bichlorure,* Pd Cl^2, est d'un brun presque noir, peu stable, décomposable par l'eau en chlore et en protochlorure. On l'obtient en chauffant, avec un excès d'eau régale, le protochlorure.

L'acide *sulfurique,* à la température de l'ébullition, dissout du palladium et acquiert une couleur bleue rosée; le métal est probablement oxydé par l'air. L'acide *azotique,* et surtout l'acide hypoazotique, l'attaquent aussi à l'aide de la chaleur, lui cèdent une portion de son oxygène, et donnent des dissolutions rouges. L'acide *chlorhydrique* le dissout également à la chaleur de l'ébullition, et devient d'un beau rouge. Le véritable dissolvant du palladium est l'eau régale, qui le transforme en protochlorure (voy. *Or*).

Il peut s'unir à la potasse ou à la soude par la fusion. Mis en contact avec l'ammoniaque liquide pendant quelques jours à l'air, il s'oxyde, et la liqueur prend une teinte bleuâtre. Il peut s'allier avec un très-grand nombre de métaux et avec l'acier; il a la faculté, comme le platine, de faire disparaître la couleur de l'or; l'alliage de ces deux métaux est très-dur et a l'aspect du platine; on s'en est servi pour graver l'instrument circulaire de l'observatoire de Greenwich, construit par M. Troughton. On emploie encore d'autres alliages de palladium dans la fabrication des porte-crayons, des lancettes à vacciner, etc.; du reste, ce métal est devenu un peu moins rare, et sert aussi depuis quelque temps à frapper des médailles.

Extraction (voy. *Platine*).

DES OXYDES DE PALLADIUM.

Il en existe deux.—*Protoxyde,* Pd O. Il est noir et brillant, s'il est anhydre, et d'un brun très-foncé s'il est *hydraté;* le premier se dissout lentement dans les acides forts, et ne se combine pas avec les alcalis; l'hydrate fournit des combinaisons solubles avec les alcalis et avec les acides. On l'obtient anhydre en calcinant l'azotate de palladium à une température modérée, et hydraté en versant du carbonate de potasse dans

de l'azotate de protoxyde.—*Bioxyde,* Pd O^2. Il a été difficile, pour ne pas dire impossible, de le séparer complétement de la potasse avec laquelle il a été préparé.

DES SELS DE PROTOXYDE DE PALLADIUM.

Les sels de palladium sont rouges ou d'un jaune brunâtre à l'état solide, et d'un rouge intense tirant sur le jaune lorsqu'ils sont dissous. Le sulfate de protoxyde de fer en précipite du palladium, à moins que les liqueurs ne soient très-étendues. Les sulfures solubles et l'acide sulfhydrique y font naître un précipité brun foncé de sulfure de palladium. Le protochlorure d'étain et l'iodure de potassium y occasionnent sur-le-champ un précipité noir de palladium. Le cyanure jaune de potassium et de fer y détermine un précipité olive. Le cyanure de potassium les précipite en blanc, ainsi que le cyanure de mercure. Le sulfate, l'azotate de potasse et le chlorure de potassium, les précipitent en orangé plus ou moins foncé. Tous les métaux, excepté l'or, l'argent, le platine, le rhodium, l'iridium et l'osmium, en précipitent le palladium à l'état métallique. La potasse et la soude en précipitent un sel basique jaune brun, soluble dans un excès d'alcali, sans colorer la liqueur. Le gaz hydrogène les réduit à l'aide de la chaleur, et on obtient le palladium.

TABLEAU *des précipités formés par les alcalis, l'acide sulfhydrique*
de noix de galle dan

NOMS des DISSOLUTIONS SALINES.	PRÉCIPITÉS formés PAR LA POTASSE ET LA SOUDE.	PRÉCIPITÉS formés PAR L'ACIDE SULFHYDRIQUE.
Sels de protoxyde de manganèse. .	précipité blanc. .	point de précipité. .
— de zinc.	blanc.	précipité blanc (1).
— de protoxyde de fer.	id.	point de précipité. .
— de sesquioxyde de fer.	rouge jaunâtre. .	précipité de soufre.
— de protoxyde d'étain.	blanc.	précipité chocolat. .
— de bioxyde d'étain.	id.	précipité jaune (2)(3).
— de bioxyde de molybdène. . . .	. . . .	. . . .
— de bioxyde de vanadium. . . .	blanc grisâtre. .	point de précipité. .
— de chrome.	vert.	id. . . . . . .
— de protoxyde d'antimoine. . .	blanc.	précipité orangé. . .
— de tellure.	id.	noir. . . . . . .
— de protoxyde d'urane.	vert grisâtre. . .	point de précipité. .
— de sesquioxyde d'urane. . . .	jaune.	id. . . . . . .
— de protoxyde de cérium. . . .	blanc.	id. . . . . . .
— de sesquioxyde de cérium. . . .	jaune.	id. . . . . . .
— de cobalt.	bleu.	précipité noir. . . .
— de bismuth.	blanc.	noirâtre. . . . . .
— de plomb.	id.	id. . . . . . .
— de protoxyde de cuivre. . . .	jaune orangé. . .	brun foncé. . . . .
— de bioxyde de cuivre.	bleu.	id. . . . . . .
— de nickel.	vert.	point de précipité. .
— de protoxyde de mercure. . . .	noirâtre.	précipité noir. . . .
— de bioxyde de mercure.	jaune-serin. . . .	id. . . . . . .
— d'argent.	olive foncé. . . .	id. . . . . . .
— d'or.	brun.	id. . . . . . .
— de protoxyde de platine. . . .	noir.	. . . .
— de bioxyde de platine.	jaune (la soude ne le précipite pas).	id.
— de palladium.	jaune.	brun foncé. . . . . .
— de rhodium.	verdâtre.	noir. . . . .
— de sesquioxyde d'iridium. . . .	brun foncé.	

(1) Si le sel est acide, il n'y a point de précipité.

(2) Le précipité ne tarde pas cependant à avoir lieu si la dissolution est en contact avec l'air.

(3) A moins que l'acide sulfhydrique ne soit trop faible.

(4) Il faut ajouter à ce que je viens de dire : 1° que l'acide sulfhydrique ne précipite aucun des sels de la première classe ; 2° que l'ammoniaque agit sur les sels qui composent ce tableau, comme la potasse, excepté qu'elle précipite en blanc ceux qui sont formés par le bioxyde de mercure.

La plus légère attention suffit pour voir qu'il existe un certain nombre de dissolutions métalliques des six dernières classes qui sont précipitées par les sulfures, et qui ne

sulfures, le cyanure jaune de potassium et de fer, et l'infusion dissolutions salines.

PRÉCIPITÉS formés PAR LES SULFURES SOLUBLES.	PRÉCIPITÉS formés PAR LE CYANURE JAUNE DE POTASSIUM ET DE FER.	PRÉCIPITÉS formés PAR L'INFUSION DE NOIX DE GALLE.
précipité blanc rosé.	blanc.	point de précipité.
blanc.	id.	id.
noir.	blanc qui bleuit à l'air.	id.
id.	bleu très-foncé.	violet presque noir.
chocolat.	blanc.	jaunâtre.
jaune.	id.	id.
....	brun.	brun foncé.
noir.	jaune-citron.	bleu très-foncé.
gris verdâtre.	vert.	brun.
orangé rouge.	blanc.	blanc jaunâtre.
noir.	point de précipité.	jaune.
id.	rouge de sang.	chocolat.
noirâtre.		
blanc.	blanc.	point de précipité.
id.	id.	id.
noir.	vert d'herbe.	blanc jaunâtre.
id.	blanc.	orangé.
id.	id.	blanc.
id.	id.	olive.
id.	cramoisi.	brun.
id.	vert-pomme.	blanc verdâtre.
id.	blanc passant au jaune.	jaune orangé.
id.	id.	id.
id.	blanc.	jaune brunâtre.
id.	point de précipité.	brun.
noir.	jaune-serin.	vert foncé.
brun foncé.	olive.	
noir (4).	point de précipité.	

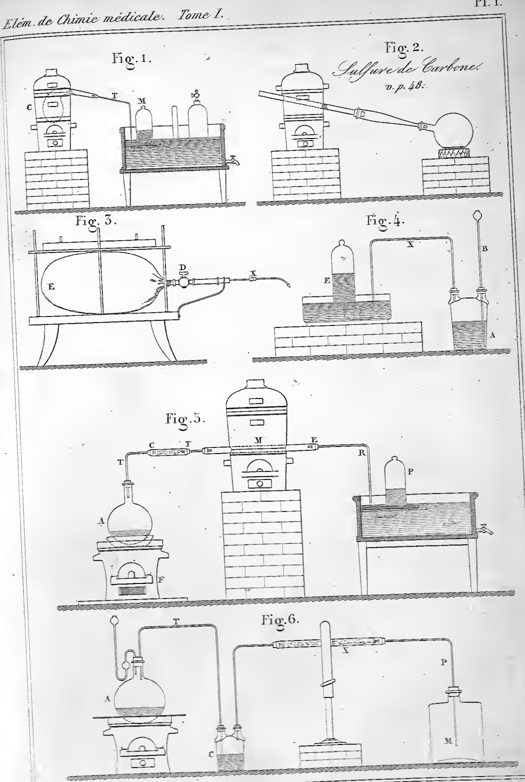
sont pas troublées par l'acide sulfhydrique; cependant on ne saurait énoncer ce fait d'une manière générale sans induire en erreur. Gay-Lussac a prouvé que l'acide sulfhydrique seul ne précipite pas les dissolutions métalliques ci-dessus mentionnées, lorsqu'elles sont formées par un acide fort, tel que l'acide sulfurique, l'acide azotique, etc.; mais qu'il n'en est aucune qui ne soit précipitée par ce réactif lorsque l'acide qui la compose est faible : ainsi les acétates, les tartrates, les oxalates de fer et de manganèse, sont partiellement décomposés et précipités par l'acide sulfhydrique. Ce savant a encore démontré que les dissolutions salines non précipitables par ce réactif le deviennent lorsqu'on les mêle avec de l'acétate de potasse, qui les décompose et les transforme en acétates.

TABLEAU *des principaux sels qui se décomposent mutuellement, et qui par conséquent ne peuvent point exister ensemble dans une liqueur.*

NOMS des DISSOLUTIONS SALINES.	SELS AVEC LESQUELS ELLES NE PEUVENT PAS EXISTER.
Carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque.	Aucun des sels solubles des six dernières classes. Les sels de baryte, de strontiane et de chaux.
Sulfates solubles.	Les sels solubles de baryte, de strontiane, de chaux (1), de bismuth, d'antimoine, de plomb, l'azotate de protoxyde de mercure.
Phosphates et borates solubles. . .	Les sels solubles de chaux, de baryte, de strontiane, de magnésie, et des oxydes des six dernières classes.
Sulfures solubles.	Les sels des oxydes des six dernières classes, excepté ceux de glucyne et d'yttria.
Chlorures solubles.	Les sels solubles d'argent, de protoxyde de mercure, de plomb.
Iodures solubles.	Les sels solubles d'argent, de mercure, de plomb (2).

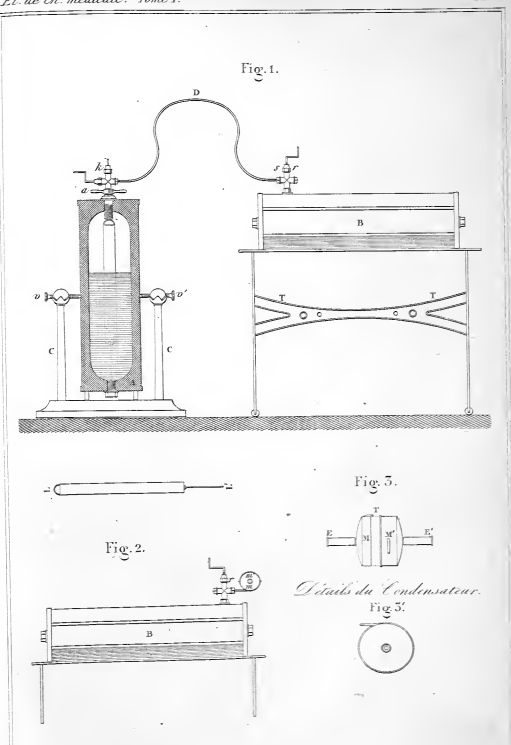
(1) Excepté le sulfate de chaux.

(2) Si les dissolutions salines dont je parle étaient très-étendues d'eau, il pourrait se faire que quelques unes d'entre elles ne fussent point décomposées ; on pourrait alors les trouver ensemble dans une liqueur, mais leur décomposition aurait constamment lieu en les faisant évaporer pendant quelque temps.

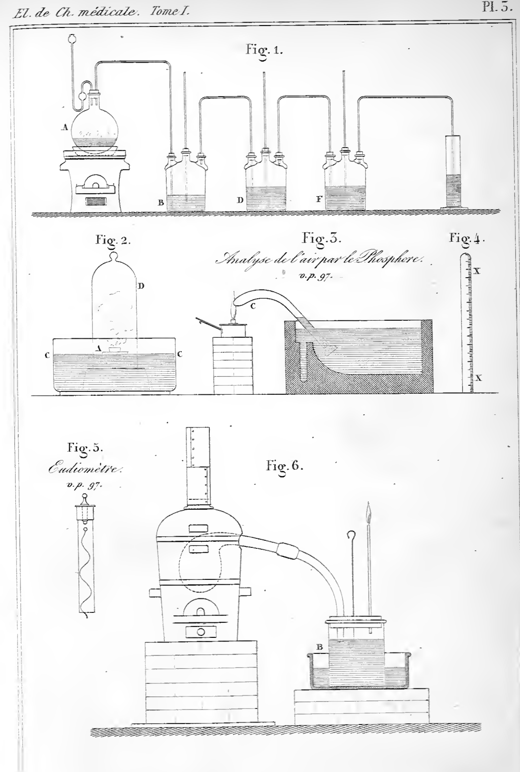


Publié par Labé.

E. Wormser sc.


Fig. 1.
D
k
a
s r
B
v
v'
T
T
C
C
Fig. 3.
T
E
M
M'
E'
Fig. 2.
B
Détails du Condensateur.
Fig. 3'.

E. Wormser sc.


Fig. 1.
A
B
D
F
Fig. 2.
D
A
C
C
Fig. 3.
Analyse de l'air par le Phosphore.
v. p. 97.
C
Fig. 4.
X
X
Fig. 5.
Eudiomètre.
v. p. 97.
Fig. 6.
B

E. Wormser sc.

Analyse de l'Air.

X
L
T T T' T'' L' T''' T''''
c c' r r R B

X. *Tube allant chercher l'air hors de la chambre.*
L. *Boules contenant une dissolution de potasse.*
T T. *Tubes contenant de la ponce imprégnée de potasse.*
T'. *Potasse en morceaux.*
T''. *id. id. id. rougie*
} *destinés a absorber l'acide carbonique de l'air.*

L'. *Boules de Liebig avec acide sulfurique bouilli*
T''' T''''. *Tubes en U avec pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré*
} *destinés a dessecher l'air.*

c c'. *Tube en verre vert rempli de cuivre obtenu en réduisant l'oxyde par l'hydrogène.*
r R. *Robinets qui permettent de faire le vide dans le tube.*
B. *Grand ballon vide dans le quel se précipite l'azote de l'air.*

E. Wormser sc.

Fig. 1. *Distillation de l'Eau.* v. p. 117.

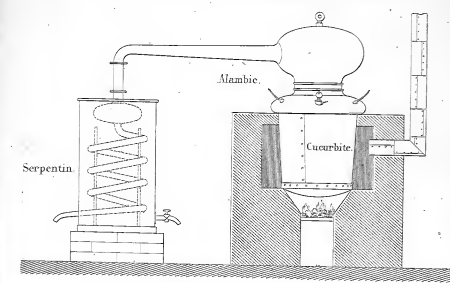


Fig. 2. *Décomposition de l'Eau.* v. p. 114.

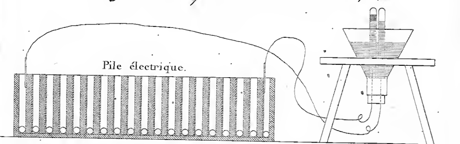
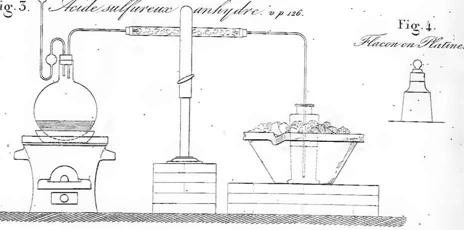
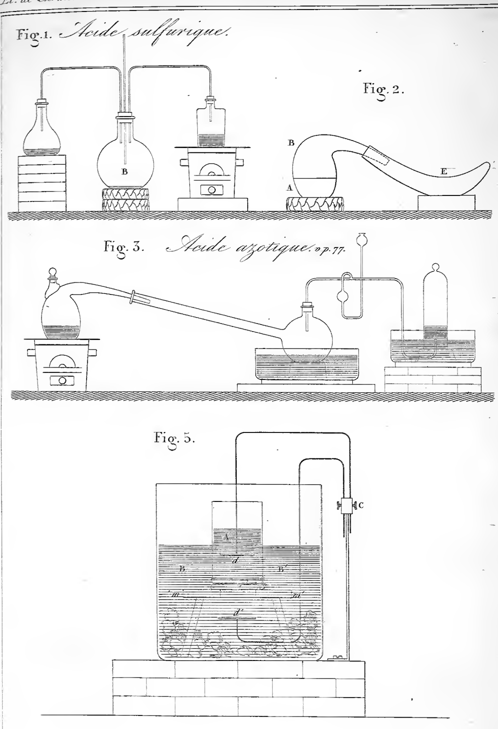


Fig. 3. *Acide sulfureux anhydre.* v. p. 126.

Fig. 4. *Flacon en Platine.*



E. Wormser sc.


Fig. 1. Acide sulfurique.
B
Fig. 2.
B
A
E
Fig. 3. Acide azotique. v p. 77.
Fig. 5.
C
A
d
B
B'
m
m'
d'

E. Wormser sc.

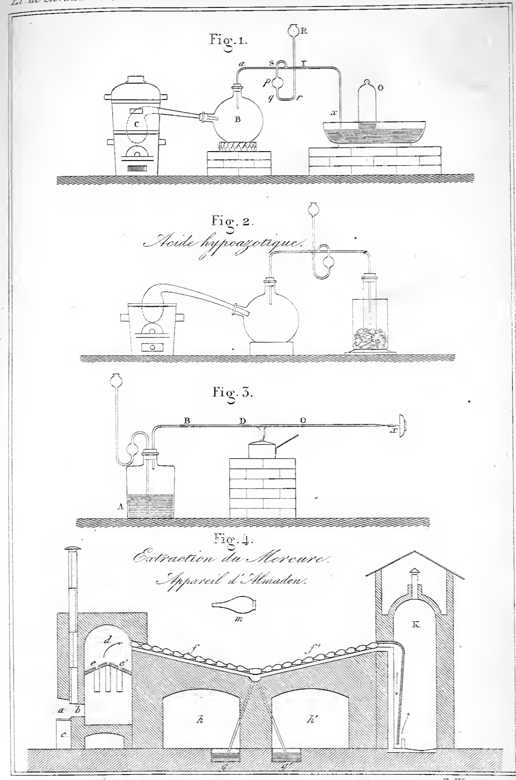
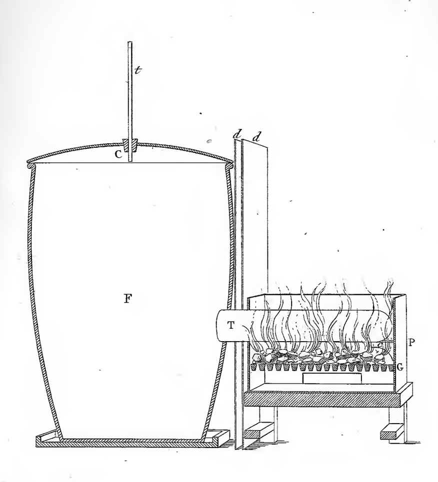


Fig. 1.
R
a
S
T
p
q
r
O
C
B
x
Fig. 2.
Acide hypoazotique.
Fig. 3.
B
D
O
x
A
Fig. 4.
Extraction du Mercure.
Appareil d'Almaden.
m
K
d
f
f'
e
e'
a
b
c
h
h'
g
g'

E. Wormser sc.



P. *Fourneau en terre.*

G. *Grille mobile en 3 parties que l'on soulève pour faire tomber le feu quand l'opération est terminée.*

T. *Tube qui contient le mercure doux, il appuie d'un côté sur un contre-fort C.*

F. *Récipient.*

C. *Couvercle du Récipient.*

t. *Tube de verre ouvert aux deux bouts.*

d. d. *Plaques en tôle laissant entre elles un écartement de 5 centim. et qui servent à préserver le Récipient de la chaleur du foyer.*

Guiguet sc.